

# Neue Komponenten für das generative Fertigungsverfahren des 3D-Drucks

Vom Fachbereich Chemie



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Jonas Presser**

aus Darmstadt

Referent:

Prof. Dr. M. Rehahn

Korreferent:

Priv-Doz. Dr. G.P. Hellmann

Tag der Einreichung:

28.November.2011

Tag der mündlichen Prüfung:

09.Januar.2012

Darmstadt 2012

D 17

---

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn und Herrn Dr. G.P. Hellmann danke ich dafür, dass ich diese Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.


Allen Kollegen und Mitarbeitern im Deutschen Kunststoff-Institut und im Ernst-Berl-Institut danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielfältigen Diskussionen und Hilfestellungen.

Besonders möchte ich mich bei Christoph Kottlorz und Katja Utaloff, die auch an dieser Thematik arbeiten, für den regen Austausch und gegenseitige Unterstützung bedanken. Den Kollegen aus der Analytik Christel Hock und Christoph Brinkmann sowie Herrn Wolfgang Böhm aus der Physik ein herzliches Dankeschön für deren tatkräftige Unterstützung.

Bei Herrn Dr. I. Ederer von der Firma Voxeljet möchte ich mich für sein stetes Interesse an diesem Projekt bedanken. Ebenfalls großer Dank gilt Dr. Daniel und Dr. Johannes Günther von Voxeljet für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Ratschläge sowie für die Durchführung von Drucktests mit unseren Pulvern. Bei Herrn Dr. M. Frings von der GDF bedanke ich mich für viele Gespräche.

Ebenfalls möchte ich den Studenten danken, die engagiert an Teilen der Arbeit mitgewirkt haben: Florian Bärmann, Marcel Meub, Frescilia Octa, Georgios Passas-Lagos und Daniel Scheid.

Über alles möchte ich mich bei meiner Frau Sinja bedanken, die mir immer eine große Stütze war, und ebenso meinem Vater, der mir das Studium ermöglicht und es immer begleitet hat. Meiner Schwester möchte ich ganz speziell dafür danken, dass sie mir damals zum Chemiestudium geraten hat.



---

Diese Arbeit wurde von Januar 2008 bis September 2011 unter Leitung von Prof. M. Rehahn am Deutschen Kunststoff-Institut in der Abteilung Hochleistungspolymere angefertigt.

---

# Inhalt

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Freiformverfahren .....	3
1.2 Verfahren des 3D-Drucks .....	10
1.3 Erfordernisse des 3D-Drucks .....	15
<b>2 Tinte .....</b>	<b>18</b>
2.1 Druckteststand .....	18
2.2 Verdüsbarkeit .....	21
2.3 Monomertinten .....	21
2.3.1 Monomermischtinten .....	23
2.4 Polymer-Monomer-Tinten .....	23
2.4.1 Polymer-Lösungs-Tinten .....	24
2.4.2 Polymer-Dispersions-Tinten .....	25
2.4.2.1 Stabile Dispersionen .....	27
2.4.2.2 Gequollene Dispersionen .....	31
2.5 Vergleich der Lösungs-Dispersionstinten .....	33
<b>3 Polymerisation der Tinte .....</b>	<b>34</b>
3.1 Thermische Polymerisation .....	34
3.1.1 Radikalinitiation .....	34
3.1.2 Isotherme radikalische Polymerisation .....	35
3.1.3 Polymerisation in Masse .....	38
3.2 UV-Polymerisation .....	41
<b>4 Pulver und Druck .....</b>	<b>43</b>
<b>5 Referenzpulver: S-Pulver .....</b>	<b>44</b>
5.1 S-Perlen .....	44
5.2 Pulverschichten .....	48
5.2.1 Fließen .....	49
5.2.2 Rakelschichten .....	51
5.3 Auflösen .....	53
5.3.1 Mechanismen .....	53
5.3.2 Auflösen des Pulvers .....	55
5.4 Drucktests .....	58

5.4.1 Druckstriche.....	60
5.4.2 Druckkörper .....	62
<b>6 E-Pulver.....</b>	<b>64</b>
6.1 Synthese und Pulverpräparation.....	64
6.1.1 Synthese.....	65
6.2.1 Pulverpräparation .....	66
6.2 Rakelschichten .....	68
6.3 Auflösen.....	70
6.4 BPO in der Schale .....	72
6.5 Polymerisation im Pulverbett .....	74
6.6 Drucktests.....	76
6.6.1 Druckstriche.....	76
6.6.2 Druckkörper .....	78
<b>7 SE-Mischpulver.....</b>	<b>79</b>
7.1 Rakelschichten .....	81
7.2 Auflösen.....	81
7.3 Drucktests.....	82
7.3.1 Druckstriche.....	82
7.3.2 Druckkörper .....	84
7.4 Mechanik .....	93
<b>8 Posöse SP-Pulver.....</b>	<b>95</b>
8.1 Synthese.....	97
8.2 Ebenmäßige Porenstrukturen .....	98
8.3 Kernschale-Strukturen .....	102
8.4 Strukturtypen .....	106
8.5 Vernetzte Perlen .....	107
8.6 Rakelschichten .....	108
8.7 Drucktests.....	109
<b>9 MB-Pulver.....</b>	<b>111</b>
9.1 Synthese.....	112
9.2 Rakelschichten .....	118
9.3 Auflösen.....	118
9.4 Polymerisation im Pulverbett .....	120

---

9.5 Drucktests.....	121
9.5 Mechanik .....	122
<b>10 Zusammenschau .....</b>	<b>124</b>
10.1 Pulvertypen und Auflösemechanismen.....	125
10.2 Ausblick .....	130
<b>11 Zusammenfassung.....</b>	<b>132</b>
<b>12 Experimenteller Teil.....</b>	<b>134</b>
<b>13 Literatur.....</b>	<b>142</b>

---

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ALMA	Allylmethacrylat
BA	Butylacrylat
BPO	Dibenzoylperoxid
BCHPC	Di-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat
BzMA	Benzylmethacrylat
CAD	computer aided device
CAM	computer aided manufacturing
$\delta$	Hildebrand-Parameter
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMT	Dimethylparatoluidin
DSC	<i>engl.</i> differential scanning calorimetry
DTMA	Dodecyl-(trimethyl)ammoniumchlorid
$f_{\text{ink}}$	Druckfrequenz
$F_{\text{ink}}$	Füllgrad der Tinte
FDM	Fused Deposition Molding
GPC	Gelpermeationschromatographie
KI	Kalium-Iodid
LM	Lichtmikroskopie
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MAA	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat
MPEG 750 MA	Methoxypolyethylenglycol 750 Methacrylat
NaPS	Natriumpersulfat
PBA	Polybutylacrylat
PBMA	Polybutylmethacrylat
PBzMA	Polybenzylmethacrylat
PEG 750	Polyethylenglycol 750
PEMA	Polyethylmethacrylat
PHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
$\rho_p$	Schüttdichte
$R_{\text{print}}$	Vorschub des Drucktischs
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RM	rapid manufacturing
RP	rapid prototyping
SDS	Natriumdodecylsulfat
SLA	Stereolithographie
SLS	Selektives Lasersintern
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
$w_{\text{PG}}$	Gewichtsanteil Porogen

---

# 1 Einleitung

---

Anders als Metalle, Holz und Keramiken schmelzen Kunststoffe schon bei moderaten Temperaturen, weshalb sie mit energie günstigen Schmelzverfahren verarbeitet werden können. Dies hat wesentlich zu ihrem außerordentlichen Erfolg beigetragen. Vor allem das preiswerte und dabei enorm variable Formgebungsverfahren des Spritzgusses hat die Welt revolutioniert<sup>[1,2]</sup>. Spritzgegossene Kunststoffartikel prägen unser modernes Leben in Vielzahl und Vielfalt.

In Abb. 1.1 ist der Ablauf des Spritzgusses skizziert. Die Polymerschmelze wird in ein Formwerkzeug eingeschossen, wonach der erstarrte Formkörper ausgeworfen wird. Der Prozess ist schnell und mit geringen Betriebskosten verbunden. Allerdings erfordert er hohe Investitionskosten für teure Maschinen und Formwerkzeuge (Abb. 1.2). Der Spritzguss ist deshalb an die Großserie gebunden. Kleinserien oder Einzelstücke rechnen sich nicht: Jedes neue Produkt erfordert ein neues Werkzeug, das entworfen und mit viel Aufwand gebaut werden muss. Um Präzision zu gewährleisten, muss das Werkzeug selbst für kleine Artikel groß und schwer ausgelegt werden (Abb. 2b)<sup>[3-5]</sup>. Bei Kleinserien und gar Einzelstücken ist dieser Geld- und Zeitaufwand nicht rentabel.

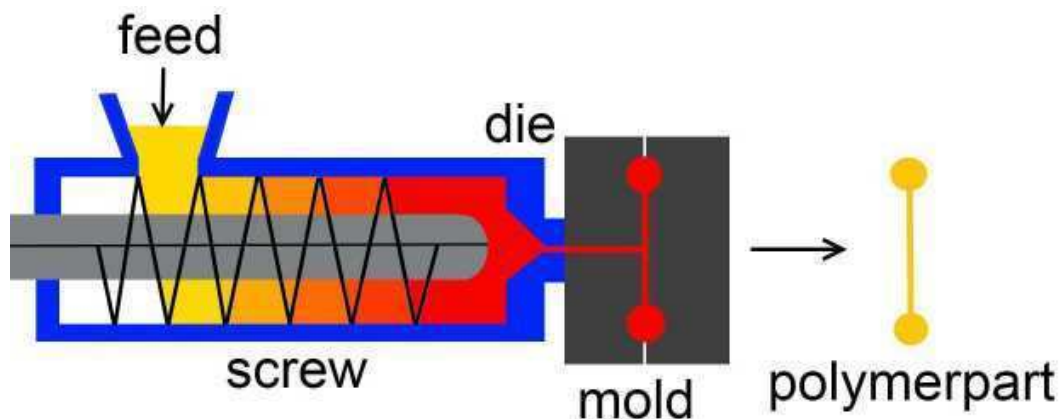


Abb. 1.1 Spritzguss: Schnecke, Formwerkzeug und ausgeworfener Formkörper.





a



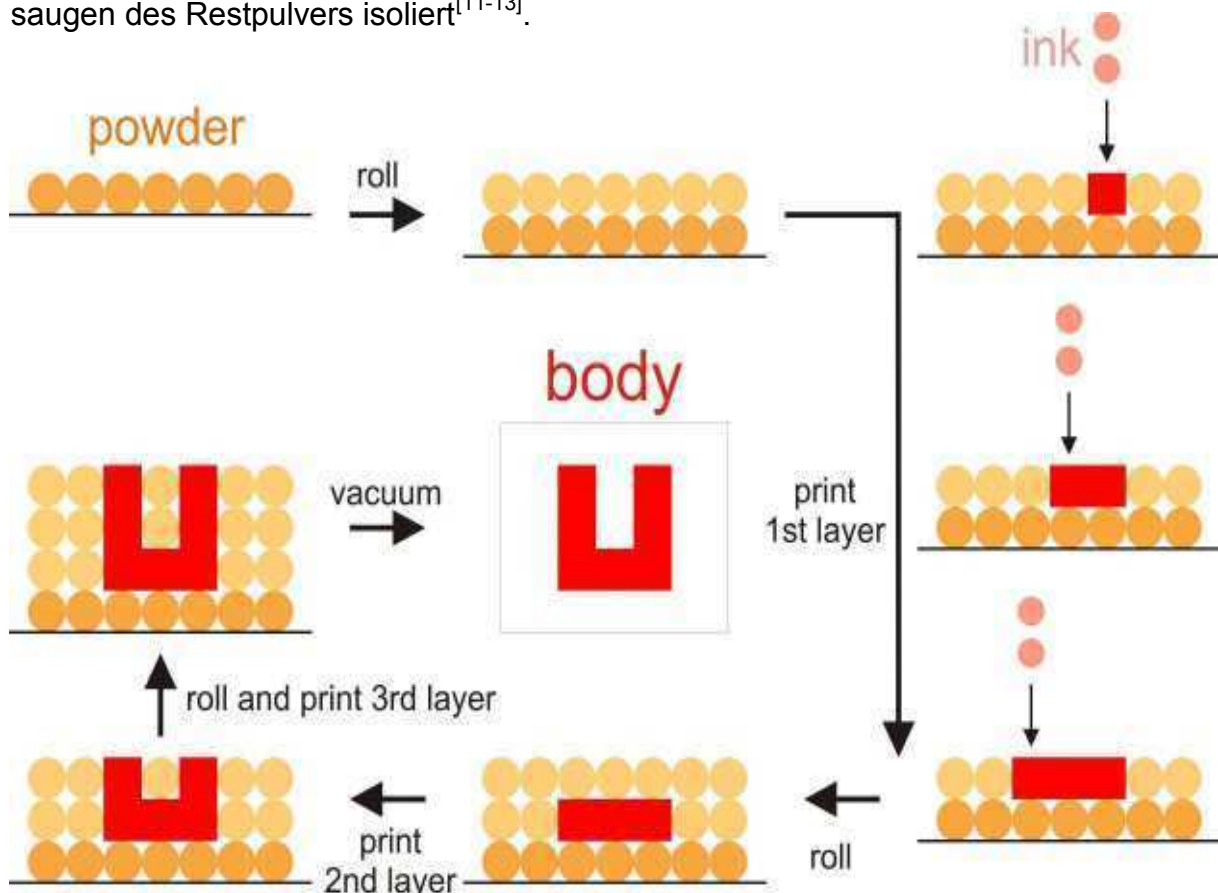
b

Abb. 1.2. Spritzgießmaschine: (a) Allrounder A (Arburg),  
(b) Werkzeug, offen.

Eben solche individuell gestalteten Kleinserien und Einzelstücke sind heute aber hoch aktuell. Einzelstücke werden vor allem als Prototypen in der modernen CAD-Entwicklung neuer Formkörper benötigt. Die virtuellen CAD-Entwürfe müssen stets an realen Prototypen überprüft werden. Die Produkte werden im Wechselspiel von Entwurf und Prototyp schrittweise optimiert. Eine gute Produktentwicklung erfordert deshalb eine ganze Serie von Prototypen zunehmender Produktähnlichkeit. Diese Prototypen müssen bezahlbar sein, und ihr Bau muss mit dem schnellen CAD-Design Schritt halten. Deshalb werden seit einigen Jahren Verfahren des schnellen Prototypenbaus (*rapid prototyping, RP*) entwickelt, bei denen der CAD-Entwurf direkt in den Prototyp übersetzt wird (CAM). Diese *generativen Formgebungsverfahren* oder *Freiformverfahren*<sup>[6-10]</sup> unterscheiden sich grundsätzlich vom Spritzguss. Der Formkörper wird nicht gegossen, sondern ohne ein Formwerkzeug querschnittsweise als Freiform aufgebaut.

## 1.1 Freiformverfahren

Das generelle Prinzip der Freiformverfahren wird in Abb. 1.3 am Beispiel des pulverbasierten dreidimensionalen Drucks (3D-Druck) erläutert, dem diese Arbeit gilt. Ein Polymerpulver wird Schicht für Schicht aufgerakelt. In jede Schicht schreibt ein CAD-gesteuerter Tintenkopf einen Querschnitt des gewünschten Formkörpers ein, wobei die Tinte die Pulverkörner im Druckstrich kompaktiert. Am Schluss steht der fertige 3D-Körper als Summe seiner 2D-Querschnitte im Pulverbett und wird dann durch Absaugen des Restpulvers isoliert<sup>[11-13]</sup>.



*Abb. 1.3. 3D-Druck: Auftrag einer Pulverschicht, Tintendruck eines Querschnitts des Formkörpers, Auftrag und Druck von weiteren Schichten und Isolierung des Körpers durch Absaugen des Restpulvers.*

In Abb. 1.4 sind die verschiedenen Stadien des 3D-Drucks abgebildet. Der CAD-Entwurf (Abb. 1.4a) wird in einem Standgerät gedruckt (Abb. 1.4b), danach wird das nicht bedruckte Pulver abgesaugt (Abb. 1.4c) und der Realkörper wird abschließend nachbehandelt (Abb. 1.4d).

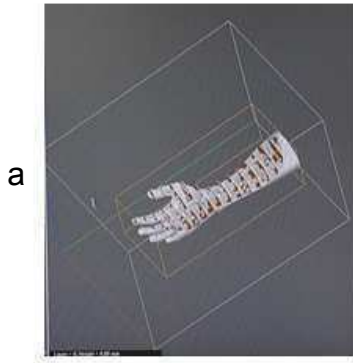


Abb. 1.4. 3D-Druck: (a) CAD-Entwurf, (b) Drucker, (c) Pulverabsaugen, (d) Produkt beim Lackieren<sup>[14]</sup>.

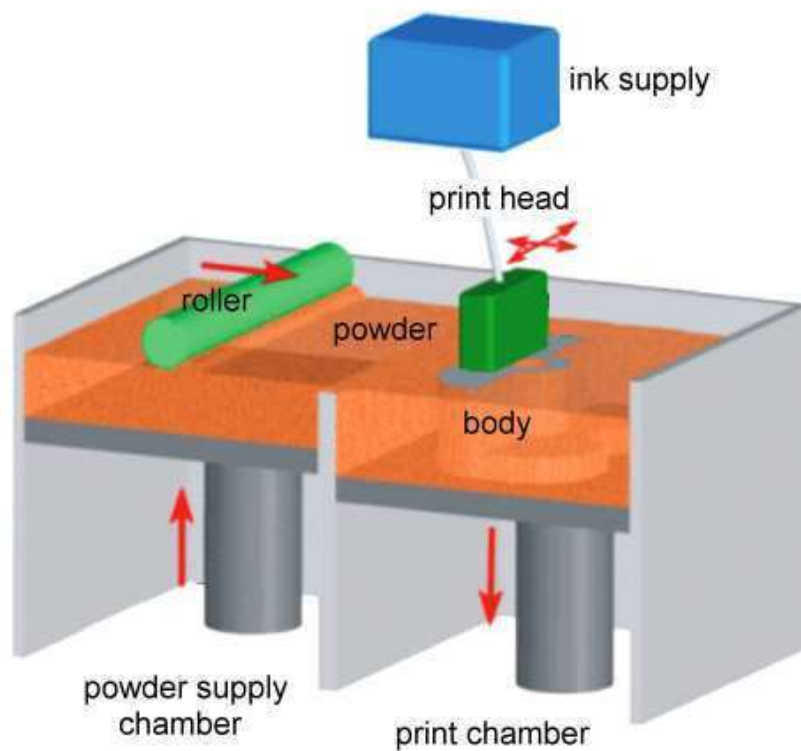


Abb. 1.5. Aufbau eines 3D-Druckers.

Das Prinzip des querschnittweisen Aufbaus der Formkörper ist allen Freiformverfahren gemeinsam. In Abb. 1.6 sind die wichtigsten Varianten skizziert. Beim 3D-Druck wird mit einer Tinte, bei der Stereolithographie (SLA) und beim selektiven Lasersintern (SLS) mit einem Laser und beim Fused Deposition Molding (FDM) mit einem Schmelzestrang gedruckt. Beim 3D-Druck und dem SLS entsteht der Druckkörper in einem Pulver, bei der SLA in einem Flüssigbad und beim FDM im freien Raum<sup>[11-13]</sup>.

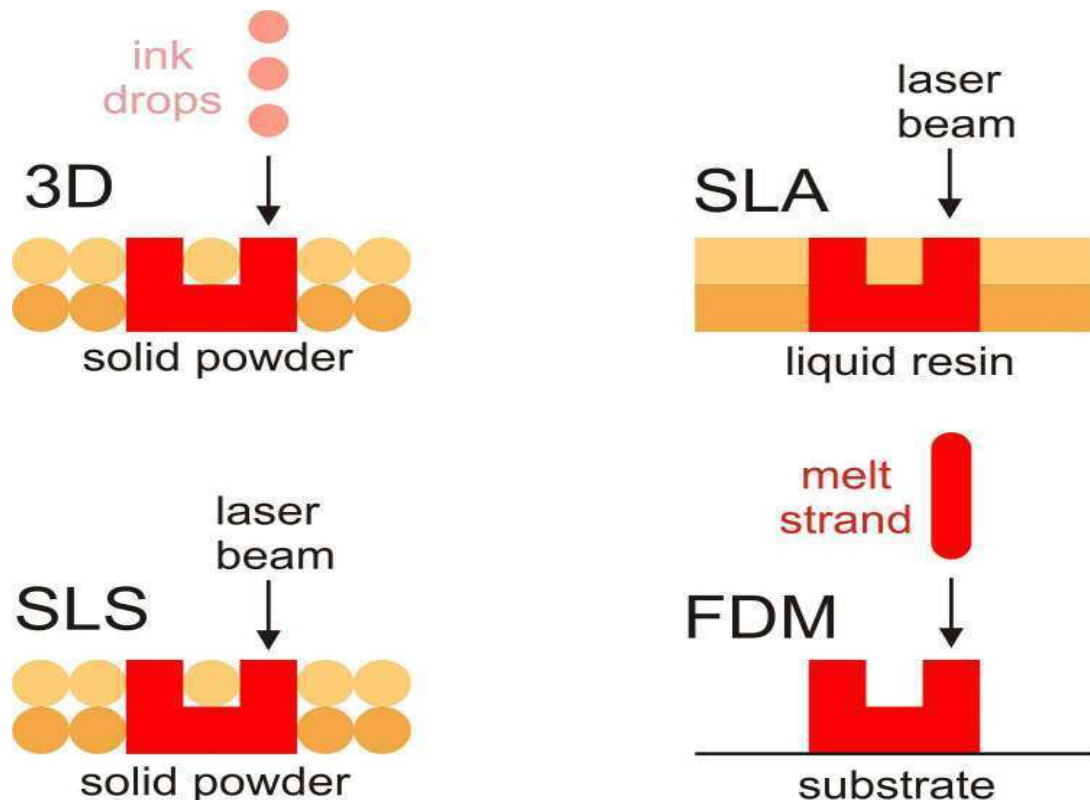


Abb. 1.6. Übersicht über verschiedene Freiformverfahren.

Die Stereolithographie (SLA) ist das älteste und bekannteste Verfahren. Von 3D-Systems wurde 1986 das erste Patent angemeldet und ein Jahr später wurden die ersten Geräte vertrieben<sup>[15]</sup>. Mit der SLA können Querschnitte mit höchster Kantenschärfe porenfrei gedruckt werden<sup>[16-18]</sup>. Nachteile sind, dass mit einem flüssigen Bad aus meist toxischen organischen Precursoren<sup>[19]</sup> gearbeitet werden muss, und, dass ein teurerer UV-Laser benötigt wird, der das Bad zum vernetzten, meistens spröden Polymerharz härtet<sup>[20]</sup>.

---

Das selektive Lasersintern (SLS), 1986 an der University of Texas als Patent angemeldet, ist heute das Verfahren, mit dem die meisten Prototypen oder Modelle (Abb. 1.7) hergestellt werden. Die Querschnitte werden mit einem Dauerstrahlaser in Keramik-, Metall- oder Polymer-Pulverbetten geschrieben. Diese Vielfalt der Pulvertypen ist ein großer Vorteil der SLS. Fast alle feinkörnigen Pulver sind einsetzbar. Nachteile sind der Preis des Lasers und die Komplikation, dass bei hohen Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt des Pulvers gearbeitet werden muss, um den thermisch induzierten Stress zu minimieren, und zwar in einer Inertgasatmosphäre zum Schutz vor Oxidation<sup>[21-26]</sup>. Mit Kosten für eine Gesamtanlage von > 150.000 € ist das SLS ähnlich teuer wie die SLA.



*Abb. 1.7. SLS-Modell eines Einkaufszentrums<sup>[27]</sup>.*

Das Fused Deposition Molding (FDM) wurde 1991 von Stratasys in den Markt eingeführt. Die Querschnitte werden mit einem Strang einer Polymer- oder Wachs- schmelze geschrieben, die durch eine dünne Düsen extrudiert wird<sup>[28-30]</sup>. Der größte Vorteil ist der Gerätepreis um 20.000 €<sup>[31]</sup>. Die Produkte bestehen aus Thermo- plasten und sind fast so fest wie Spritzgusskörper. Nachteile sind, dass der Form- körper im freien Raum aufgebaut wird, und die geringe Detailgenauigkeit, weil die Einzelschicht viel dicker ist als bei den anderen Methoden.

Der 3D-Druck ist das jüngste der Freiformverfahren. Das erste Patent wurde 1993 vom MIT (Boston, USA) eingereicht<sup>[32]</sup>. Wie beim SLS werden beim 3D-Druck Keramik-, Metall- oder Polymerpulver verwendet<sup>[33-36]</sup>. Als einzige Methode arbeitet der 3D-Druck mit zwei Komponenten, dem Pulver und der Tinte. Die Tinte kompliziert das Verfahren, hat aber spezifische Vorteile. Erstens kann man anders als beim SLS bei Raumtemperatur arbeiten, zweitens kann man Komponenten einbringen, die



nicht in Pulverform existieren und drittens kann man die Tinte mit Additiven vermischen. Bisher wurde vor allem in Metall- oder Keramikpulvern gedruckt. Als Tinten wurden oft Dispersionen mit Silika- oder Polymerkörnern eingesetzt<sup>[37,38]</sup>, die das Pulver versintern, was bei nachherigem Tempern noch intensiviert wird. Daneben wurden auch Pulver aus Anorganika wie Gips<sup>[39]</sup>, oder Biopolymeren wie Stärke<sup>[40]</sup> bedruckt, oft mit wässrigen, auf Wunsch farbige Tinten, die auch beim ink-jet-Verfahren verwendet werden. All diese Verfahren führen zu porösen Druckkörpern. Sie müssen entweder nachträglich versintert oder mit Infiltraten gefüllt werden<sup>[34]</sup>.

Erst seit einigen Jahren sind auch Polymerpulver im Einsatz. Die wässrigen Tinten können im Verbund mit Polyvinylalkohol eingesetzt werden, liefern dann aber mechanisch sehr schwache Druckkörper, die nur als Anschauungsobjekte dienen können. Von der Firma Voxeljet werden Geräte zum Druck in PMMA-Pulvern angeboten<sup>[41]</sup>. Die Polymerformkörper sind bisher ebenfalls porös und deshalb nicht fest genug. Sie eignen sich bisher nur für das in Abb. 1.8 angedeutete Urformverfahren, bei dem erst ein PMMA-Prototyp gedruckt wird, von dem im Schlickerguss ein Gipsformwerkzeug abgeformt wird, aus dem dann das PMMA ausgebrannt wird (*rapid tooling, RT*)<sup>[42]</sup>. Mit diesem Werkzeug werden dann Serien produziert.

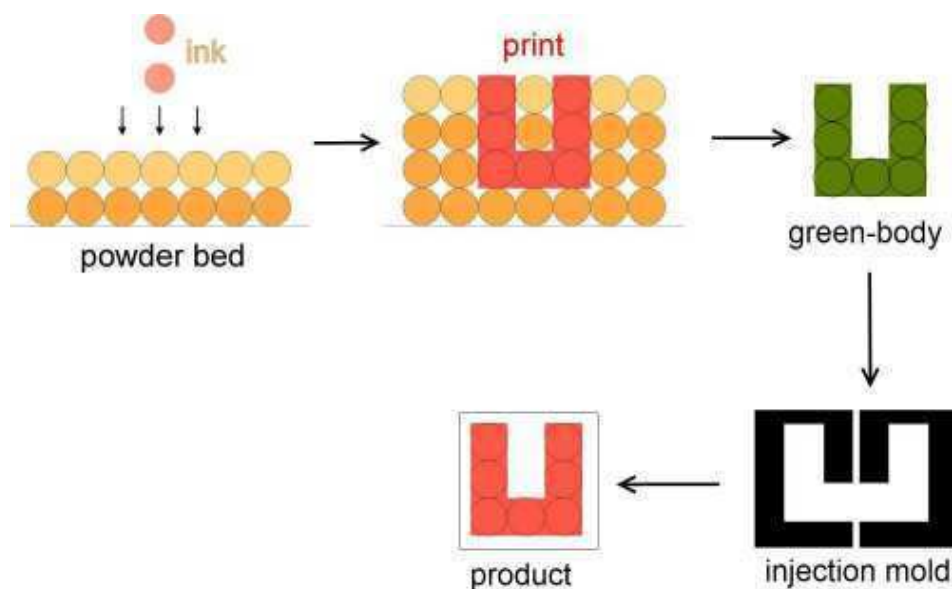


Abb. 1.8. Urformverfahren: Urform (grün), Formwerkzeug (schwarz) und Serienformkörper (rot).

Mit diesem 3D-Polymerdruck befasst sich diese Arbeit, vor allem unter dem Aspekt der Porosität der Druckkörper.

Generelle Probleme der Freiformverfahren, die beim Spritzguss vom Formwerkzeug nicht auftreten, betreffen die Konturschärfe, Porosität und Formtreue (Abb. 1.9). Die Schichtstruktur der Freiformkörper ist immer erkennbar (Abb. 1.9a). Vor allem 3D-Druck-Körper sind porös (Abb. 1.9b). Zudem wird das CAD-Modell nicht perfekt übersetzt. Alle Körper tendieren zur Deformation, wobei Überhänge besonders kritisch sind (Abb. 1.9c,d). Sie verziehen sich leicht (Abb. 1.9c). Zudem sind sie instabil. Beim 3D-Druck und dem SLS werden sie vom Pulverbett abgestützt, bei der SLA und dem FDM fehlt aber jede Stütze. Überhänge neigen deshalb zum Absinken oder sogar Abbrechen. Oft müssen sie mit Stützkonstruktionen gehalten werden, die später wieder per Hand entfernt werden müssen. Zudem kann ihre unterste Schicht nach unten ins freie Pulver durchsacken (Abb. 1.9d).

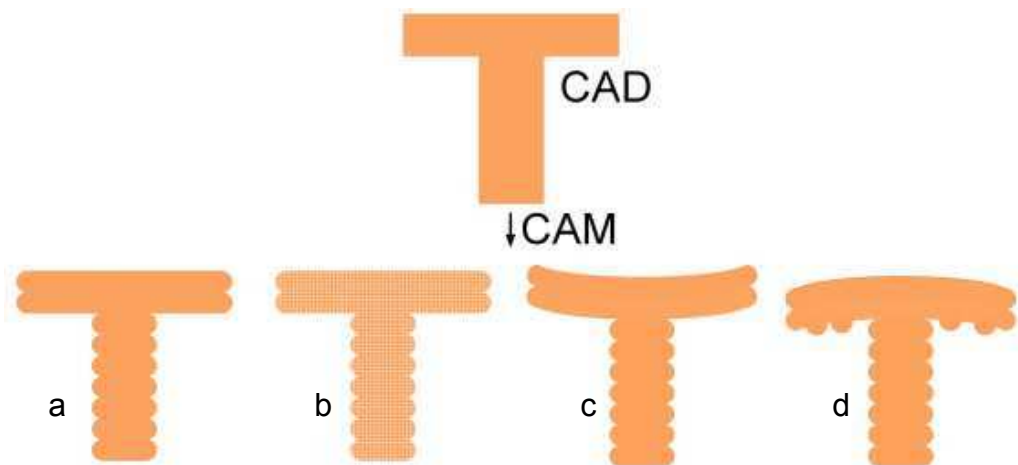


Abb. 1.9. Probleme der Freiformkörper: (a) CAD-Modell, (b) Porosität, (c) Verzug, (d) Absinken.

Ein spezifischer Vorteil der Freiformverfahren wird in Abb. 1.10 demonstriert. Der Körper in Abb. 1.10 besteht aus unverbundenen, ineinander geschachtelten Kugeln. Dies lässt sich mit Spritzguss nicht realisieren.



Abb. 1.10. SLS-Formkörper mit ineinander geschachtelten Kugeln<sup>[14]</sup>.

Noch besetzen die Freiformverfahren nur Nischenmärkte. Dies kann sich in Zukunft aber dramatisch ändern, wenn es gelingt, die bisherige Beschränkung auf Prototypen aufzuheben und zur Produktion von Kleinserien (*rapid manufacturing, RM*)<sup>[43,44]</sup> zu gelangen. In vielen Branchen könnten bezahlbare Kleinserien großen Fortschritt bringen, etwa in der Elektronikindustrie, der Medizintechnik, im Flugzeugbau und sogar im Automobilbau, wo zwar alle Kunststoffteile für PKW-Modelle in Großserie gefertigt werden, nicht aber alle Teile für Bus- und LKW-Modelle. Dass es für solche Kleinserien kein zufriedenstellendes, bezahlbares Verfahren gibt, wird schon lange beklagt. Der Markt für RM-Produkte erstreckt sich deshalb heute schon auf die verschiedensten Branchen (Abb. 1.11). Das RP-RM-Konzept ist besonders für kmU attraktiv, da der Prototypenbau und die Kleinserienproduktion eher im Mittelstand als in der Großindustrie beheimatet sind.

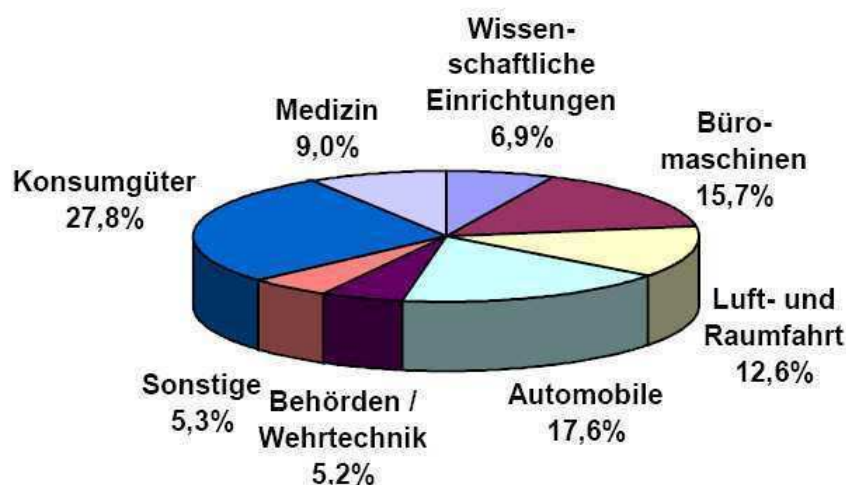


Abb. 1.11. Einsatzbereiche des Rapid Manufacturing<sup>[45]</sup>.

Alle Freiformmethoden befinden sich noch im Frühstadium, vergleichbar mit dem Spritzguss kurz nach dem Weltkrieg. Sollte ihre Entwicklung ähnlich stürmisch wie beim Spritzguss fortschreiten, werden konkurrenzfähige, generativ erzeugte Formkörper aber nicht mehr lang auf sich warten lassen. Die Vision ist, dass der Entwickler seine CAD-Entwürfe über das Internet weltweit direkt per CAM in Produkte umsetzen kann, wo auch immer geeignete RM-Anlagen stehen. Nicht nur Kleinserienprodukte, sondern auch Ersatzteile entstünden ohne Transport vor Ort.



---

## 1.2 Verfahren des 3D-Drucks

Im Folgenden werden die wesentlichen Kennzeichen des 3D-Drucks angesprochen. Details finden sich in den späteren Kapiteln. Die Schritte in dem in Abb. 1.3 gezeigten 3D-Druckprozess sind erstens das Aufrakeln eines Pulvers, zweitens das Auftropfen der Tinte und drittens das Kompaktieren des Pulvers durch die Tinte.

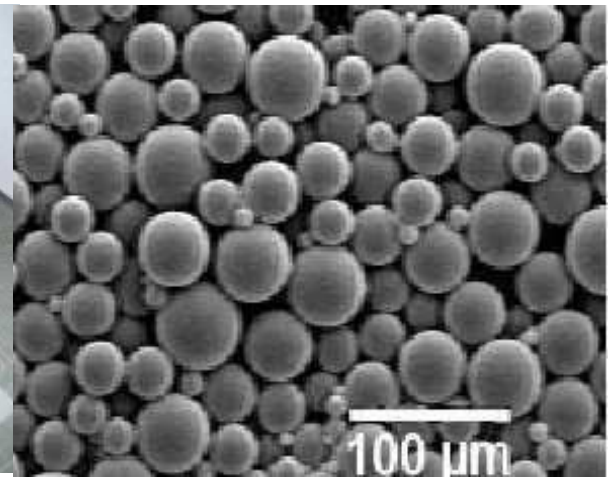
In Abb. 1.12 ist das Foto einer einzelnen Rakelschicht zu sehen, zusammen mit einer Lichtmikroskop- (LM) und einer Rasterelektronenmikroskopischen-Aufnahme (REM). Die Pulverschicht (Abb. 1.12a) besteht aus Körnern, die dicht an dicht liegen (Abb. 1.12b). Wichtig ist, dass das Pulver erstens unter der Rakel in dünner, glatter Schicht frei fließt und zweitens dabei möglichst dicht gepackt bleibt. Diese Bedingungen erfüllt das gezeigte Pulver aus  $30 < d < 100 \mu\text{m}$  großen Kugelperlen aus Polymethylmethacrylat (PMMA), (CA-NBD-VP 51, Evonik). Es bildet ebenmäßige dünne Schichtdicken von  $70 < D < 200 \mu\text{m}$ . Dieses Pulver, das durch Suspensionspolymerisation hergestellt wird, wurde für den Einsatz beim Zahnersatz entwickelt<sup>[46]</sup>, wird heute aber auch oft beim 3D-Druck eingesetzt. In dieser Arbeit dient es als Referenz für alle Pulver. Es wird stets mit der Abkürzung S-Pulver zitiert.

Die Pulverschicht ist naturgemäß porös. Beim Druck treffen Tintentropfen (Abb. 1.13) aus dem Druckkopf auf das Pulver und dringen in den Freiraum zwischen den Körnern ein. Das Verhältnis der Tinte zum Pulver wird durch die Tropfenfrequenz des Druckkopfs und seine Vorschubgeschwindigkeit gesteuert. Der Freiraum wird von der Tinte teilweise oder gänzlich gefüllt.

Die Tinte kann ein Lösemittel sein, das später wieder abdunstet, oder ein Monomer, das nach Polymerisation permanent im Druckkörper verbleibt. Das Pulver kann in der Tinte löslich oder unlöslich sein. Daraus ergeben sich Strategien I-IV in Abb. 1.11.



a



b

Abb. 1.12.  
Rakeln des S-Pulvers:  
(a) Einzelschicht,  
(b) Perlen des Pulvers (REM),  
(c) dichtgepackte Pulverstruktur  
in der Schicht (LM).

c

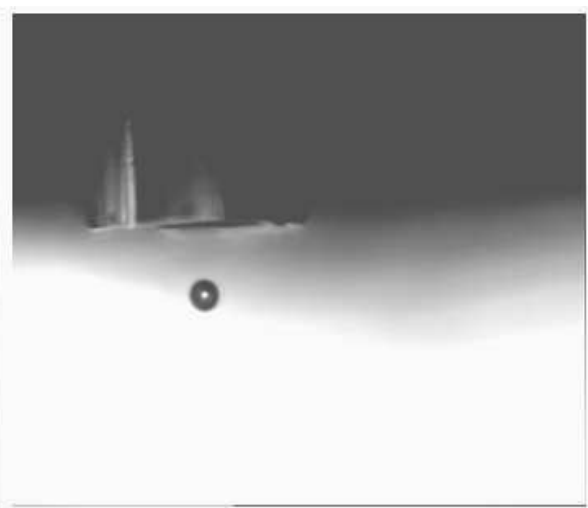
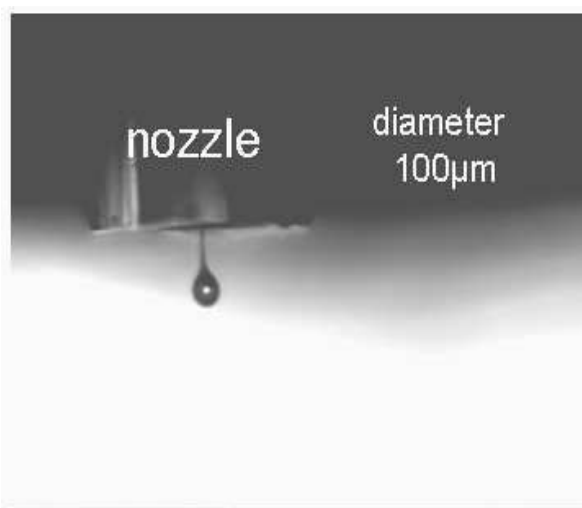
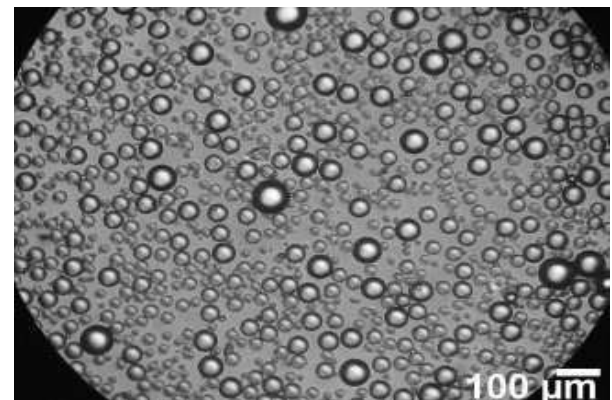


Abb. 1.13. Einzelner Tintentropfen aus der Düse des Druckerkopfs.

---

Stand der Technik ist bisher Strategie I in Abb. 1.14a, bei der das Pulver nur mit wenig Tinte betropft wird<sup>[47]</sup>. Die Tinte quillt und verklebt die Pulverkörner nur punktuell. Das Druckprodukt bleibt fast so porös wie das Pulver selbst und ist entsprechend fragil. Es muss deshalb nachträglich mit einem Harz infiltriert werden, das die Poren füllt. Nach dem Härten verleiht das Harz dem Druckkörper dann eine gewisse Festigkeit.

Bei Strategien II-IV in Abb. 1.14b wird dagegen mit so viel Tinte gearbeitet, dass der Freiraum des Pulvers ganz ausgefüllt wird. Wenn mit einer Lösemitteltinte gearbeitet wird, die das Pulver ganz auflöst, entsteht nach dem Abdunsten der Tinte eine kompakte Schicht aus dem Pulverpolymer (Strategie II). Wird mit einer Monomertinte gearbeitet, die im Pulverbett sofort polymerisiert, resultiert eine Schicht aus dem Tinten- und dem Pulverpolymer (Strategie III), die dem Produkt von Strategie I ähnelt. Wenn die Monomertinte das Pulverpolymer dagegen erst auflöst und dann polymerisiert, resultiert eine kompakte, homogene Schicht aus den miteinander gemischten Tinten- und Pulverpolymeren (Strategie IV), die dem Produkt von Strategie II ähnelt.

In Abb. 1.15 sieht man die punktuelle Verschweißung der Pulverperlen nach Strategie I und in Abb. 1.16 die Struktur des Endprodukts nach der Harzinfiltration. Die Strategie I ist vor allem wegen des Extraschritts der Harzbehandlung umständlich und auch problematisch, weil die meistens verwendeten Epoxyharze mit den Pulverpolymeren inkompatibel sind. In Abb. 1.16 ist deutlich erkennbar, dass das Epoxyharz nicht an den PMMA-Perlen haftet. Dennoch hat sich diese Strategie bislang gehalten, weil die wenige Tinte das Pulverbett beim Druck kaum stört. Der Druckkörper bildet deshalb das CAD-Modell formtreu ab, ohne Schrumpf und Verzug.

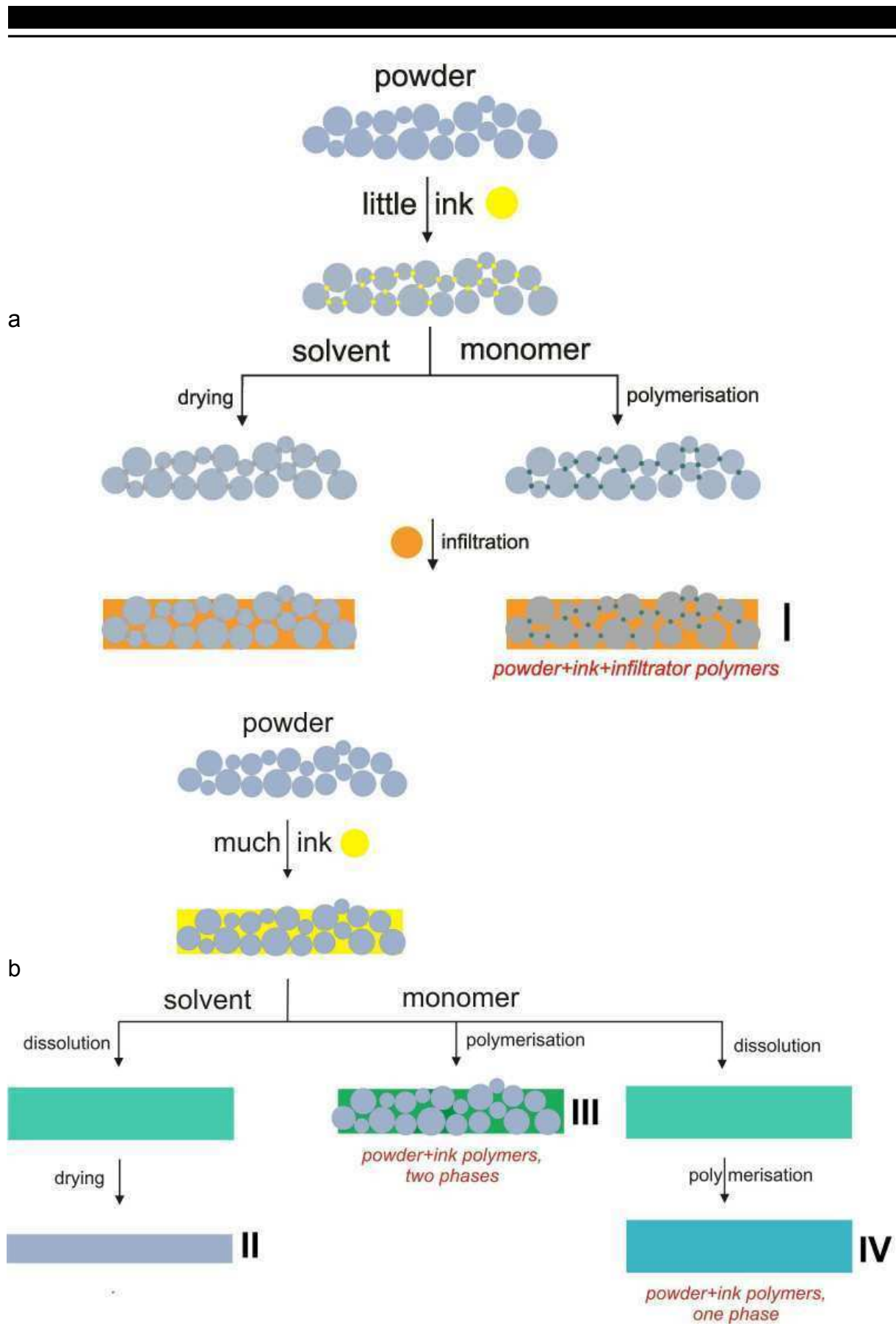
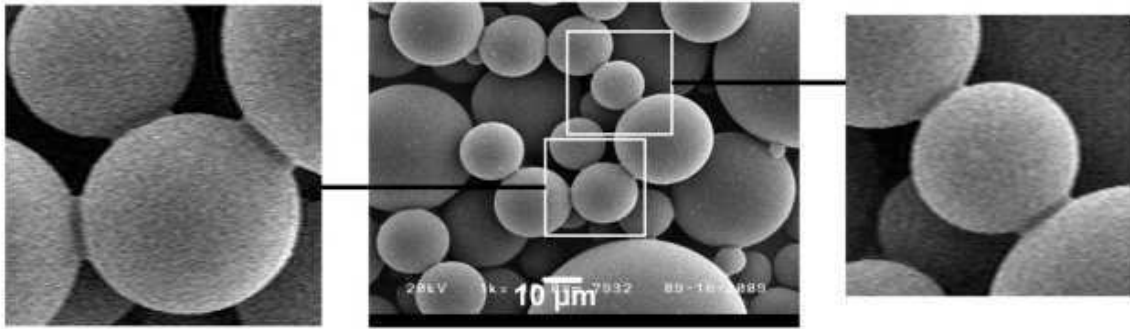
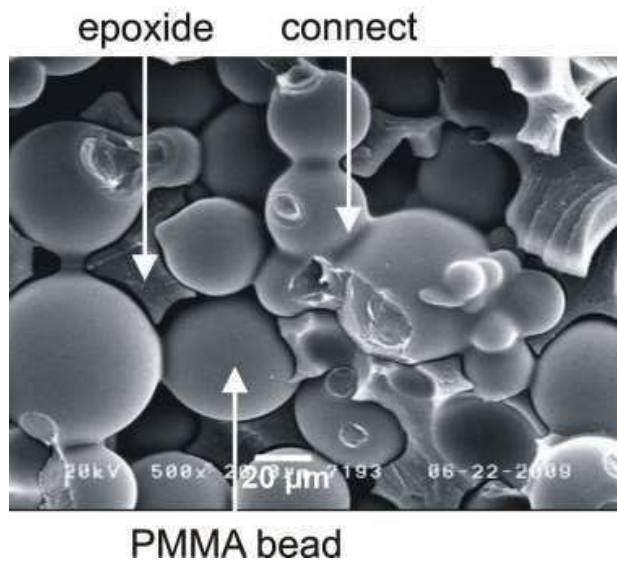


Abb.1.14. Druckstrategien: (a) Fall I; poröser Druck mit Infiltration  
(b) Fälle II-IV; kompakter Druck.



*Abb. 1.15. Körner des S-Pulvers, von Toluol angequollen und dann punktuell versintert: Schweißpunkte an den Kontaktstellen (REM).*

*Abb. 1.16 Struktur eines Druckkörpers aus S-Pulver, mit einem Epoxid durchsetzt (REM).*



Die noch kaum entwickelten Strategien II-IV können beim Druck direkt porenfreie, bei II und IV sogar homogene Druckkörper liefern, die in Konkurrenz mit Spritzgusskörpern treten könnten. Die viele Tinte stört das Pulverbett aber merklich: Erstens kann sie leicht zerlaufen und zweitens ist das Verdunsten oder die Polymerisation mit merklichem Schrumpf verbunden, dessentwegen sich der Formkörper verziehen kann. Es gibt Pulverkörner, die von der Tinte schnell aufgelöst werden und die Viskosität soweit ansteigen lassen, dass ein Auslaufen der Tinte verhindert wird<sup>[48]</sup>. Allerdings findet keine chemische Härtung, wie in Strategie IV vorgesehen, statt.

Ideal scheint vor allem die Strategie II zu sein: Das Pulverpolymer wird von der Lösemitteltinte vom porösen Anfangszustand in den kompakten Schichtzustand überführt. Diese Strategie ließ sich bisher aber nie mit Erfolg realisieren, weil das Abdunsten des Lösemittels aus der Lösung des Pulverpolymers mit besonders extremem Schrumpf verbunden ist, der die Polymerschicht drastisch verzieht<sup>[49]</sup>.

---

Deshalb bieten sich für porenfreie Formkörper die Strategien III und IV an. Sie wurden bisher noch nie systematisch erforscht und optimiert, weder die Tinten noch die Pulver noch der Druckprozess. Aufgabe dieser Arbeit war vor allem die Entwicklung der Strategie IV.

## 1.3 Erfordernisse des 3D-Drucks

Die entscheidenden Stellen im 3D-Druckprozess, die Tintendüse und das Pulver-Tinten-Gemenge im Pulverbett, sind in Abb. 1.17 nochmals skizziert, um die wichtigsten Bedingungen zu betonen:

- Die Tinte muss kontrolliert zu winzigen Tropfen, mit  $50 < d_{\text{drop}} < 100 \mu\text{m}$  Durchmesser, verdüsbare sein. Dabei spielt ihre Viskosität die größte Rolle<sup>[50]</sup>.
- Das Pulver muss in dünnen Schichten von  $70 < D < 200 \mu\text{m}$  Dicke rakelbar sein<sup>[47,51]</sup>, wobei es möglichst ebenmäßig und dicht liegen muss. Dafür sind die Größe  $d$  und die Gestalt der Körner relevant. Pulver hoher Dichte erfordern zur Füllung wenig Tinte, was den Druckprozess erleichtert.
- Die Tinte muss im Pulverbett so schnell in die Polymerkörner eindringen, dass diese in der Zeit, in der ein Querschnitt gedruckt wird, mindestens angequollen (Strategie III) oder sogar aufgelöst (Strategie IV) werden. Dies hängt wesentlich von der Glasstemperatur und der Innenstruktur des Pulverkorns ab.
- Die Polymerisation der Tinte darf erst beim Druck einsetzen und nicht schon vorher<sup>[49]</sup>. Dafür werden zweikomponentige Systeme aus einem Initiator und einem Aktivator benötigt, wobei der Initiator dem Pulver und der Aktivator der Tinte beigemischt wird.
- Der gedruckte Formkörper, der aus dem Tinten- und dem Pulverpolymer besteht, muss die Thermostabilität typischer amorpher Thermoplaste aufweisen, also eine Glasstemperatur von  $> 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die beiden Polymeren sollten miteinander verträglich sein, so dass der gewünschte homogene oder allenfalls ein submikroskopisch heterogener Phasenzustand erreicht wird.

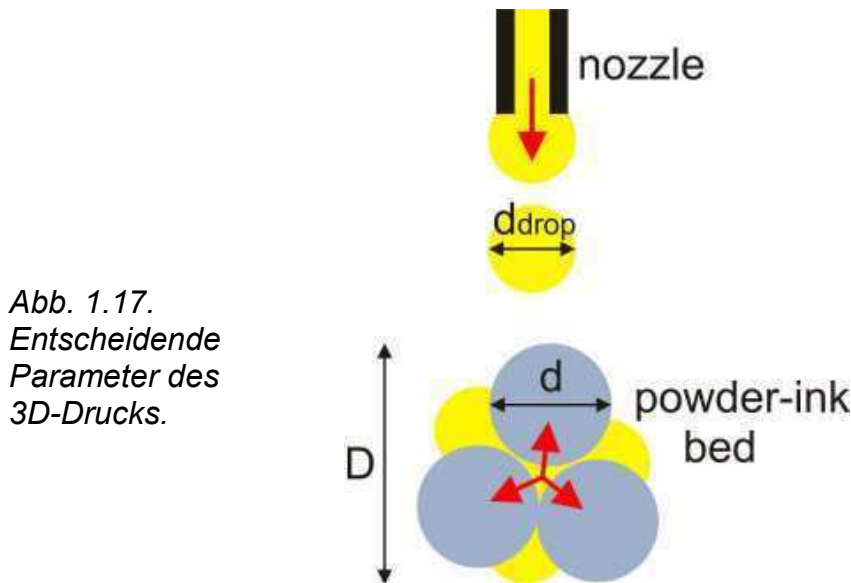


Abb. 1.17.  
Entscheidende  
Parameter des  
3D-Drucks.

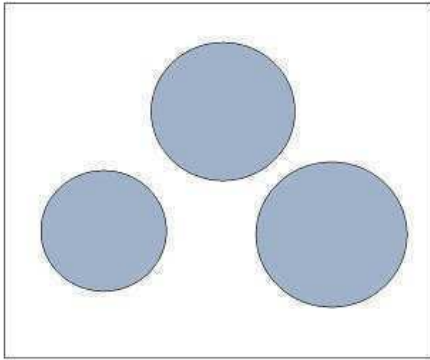
Mögliche Pulvertypen sind in Abb. 1.18 skizziert.

Da die Strategie I heute schon betrieben wird<sup>[47]</sup>, lag es nahe, mit dem vertrauten S-Pulver auch nach Strategie III zu arbeiten. Diese Entwicklung kam jedoch bisher nicht voran, und zwar wegen der Bedingung, dass das Pulver Initiator enthalten muss<sup>[52]</sup>. Erst wurde der Initiator in die S-Perlen eingebaut. Da diese sich aber beim Druck kaum auflösen, wurde kaum Initiator freigesetzt, weshalb die Tintenpolymerisation nicht in Gang kam. Dann wurden kristalline Initiatoren auf die Perlen aufgetrommelt, die sich beim Lagern des Pulvers aber zersetzten. Dann wurde versucht, den Initiator in eine polymere Schicht auf der Perlenoberfläche einzubauen, so dass er beim Druck sofort von der Tinte erreichbar ist. Dieser zweifellos zielführende Schritt gelang aber bisher nicht.

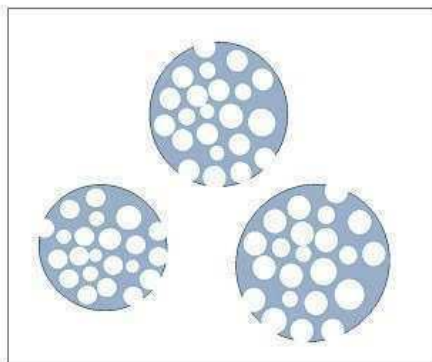
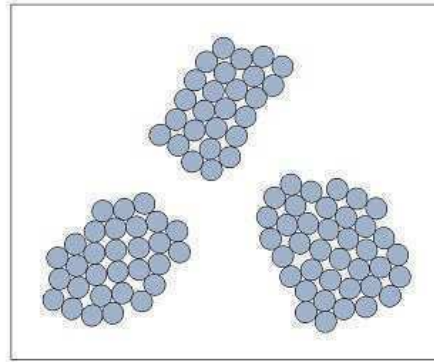
Deshalb trat die Strategie III mit dem S-Pulver in den Hintergrund. Statt ihrer bot sich die Strategie IV an, die auf schnell auflösbaren Pulvern basiert. In Abb. 1.18 sind die neuen Kornarten skizziert, die in dieser Arbeit hergestellt und geprüft wurden. Sie sind nicht wie die S-Perlen monolithisch, sondern substrukturiert. Die Körner des E-Pulvers bestehen aus Aggregaten von viel kleineren Perlen aus der Emulsionspolymerisation. Die Perlen des SP-Pulvers enthalten Nanoporen und die des MB-Pulvers elastomere Nanodomänen.



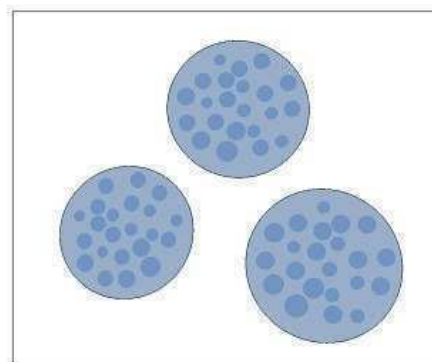
**S powder**  
*monolithic*



**E powder**  
*aggregates*



*porous*  
**SP powder**



*microblend*  
**MB powder**

*Abb. 1.18. Neue Pulverkörner für den 3D-Druck.*

Die Tinten werden in Kap. 2 beschrieben, ihre Thermo- und Photopolymerisation in Kap. 3 und die Pulver sowie der Druck in Kap. 4-9.



---

## 2 Tinte

---

Ein fertiger Druckkörper nach Strategie IV (Abb. 1.14b) besteht aus dem Polymer des Pulvers und der polymerisierten Monomertinte. Idealerweise sind das Pulver- und Tintenpolymer gleich. Wenn, wie bisher üblich, ein PMMA-Pulver vorgelegt wird, sollte daher mit einer MMA-Tinte gedruckt werden. Es wurden auch andere Methacrylattinten getestet, sowie homogene MMA-Lösungen und heterogene MMA-Dispersionen mit PMMA. Das Kriterium für die Tinten war ihre Verdüsbarekeit. Ihre Polymerisation wird in Kap. 3 und ihr Verhalten im Pulverbett in Kap. 4-9 diskutiert.

### 2.1 Druckteststand

Gedruckt wurde mit der Apparatur in Abb. 2.1.

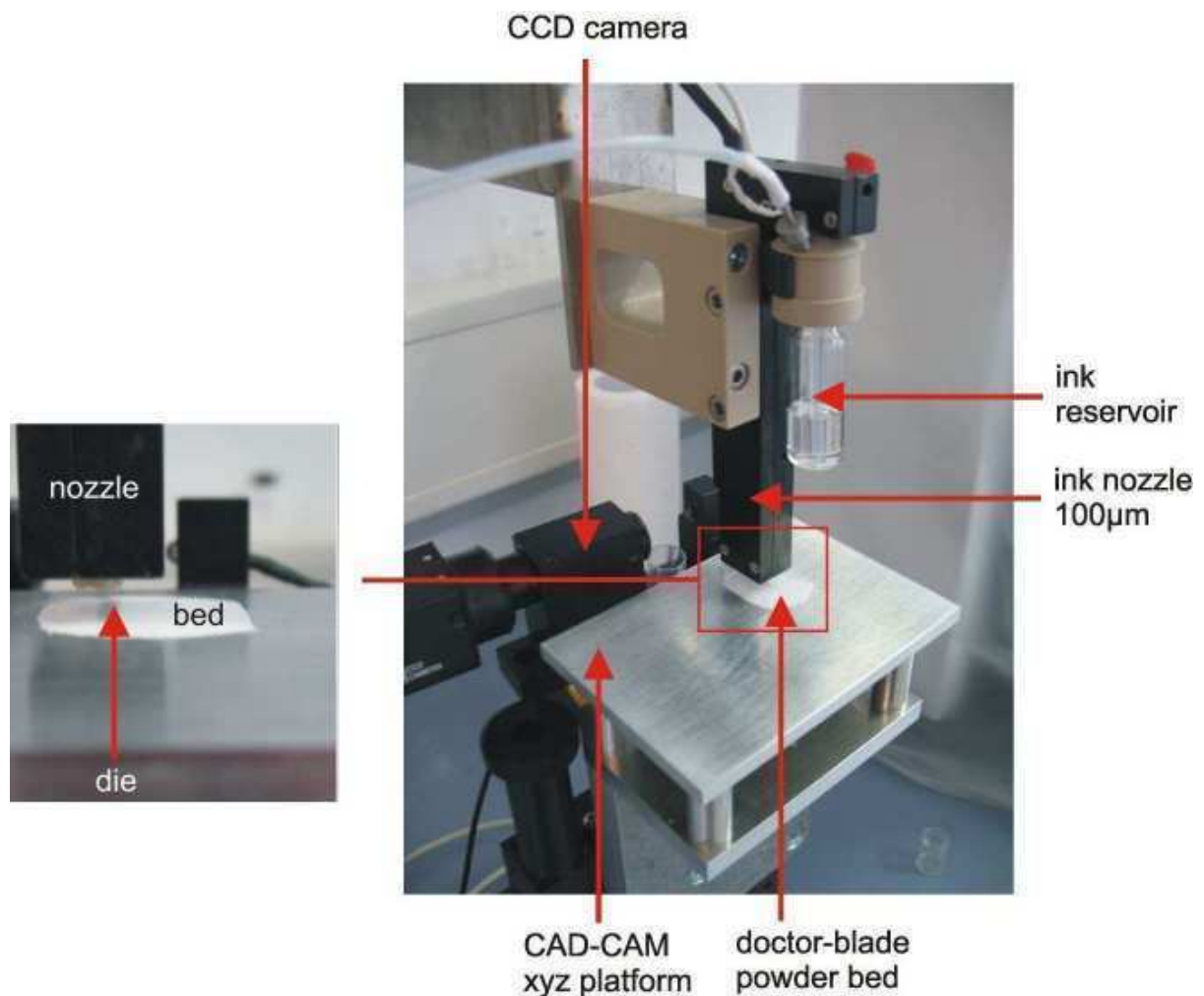


Abb. 2.1. Einzeldüsen-Druckteststand.

Der Druckteststand besteht aus einem festinstallierten Druckkopf (Düse AD-K-801, Microdrop) mit Tintenvorrat und einer 100 µm-Glasdüse sowie einem motorisierten Drucktisch, der in xy-Richtung computergesteuert bewegt werden kann. Der Druckkopf operiert mit einem Piezoelement (siehe Abb. 2.2a), wie es auch von vielen 2D-Druckern eingesetzt wird. Zur Kontrolle der Tropfenform der Tinten ist eine CCD-Kamera am Teststand integriert.

Abbildung 2.2b zeigt die Stadien eines Piezopulses. Beim Ausstoß der Tinte herrschen hohe Scherraten von  $10^6$  /s. Zieht sich die Tinte wieder zurück, sinkt die Scherrate auf 0.1 /s. Die Viskosität der Tinten muss dementsprechend angepasst werden.

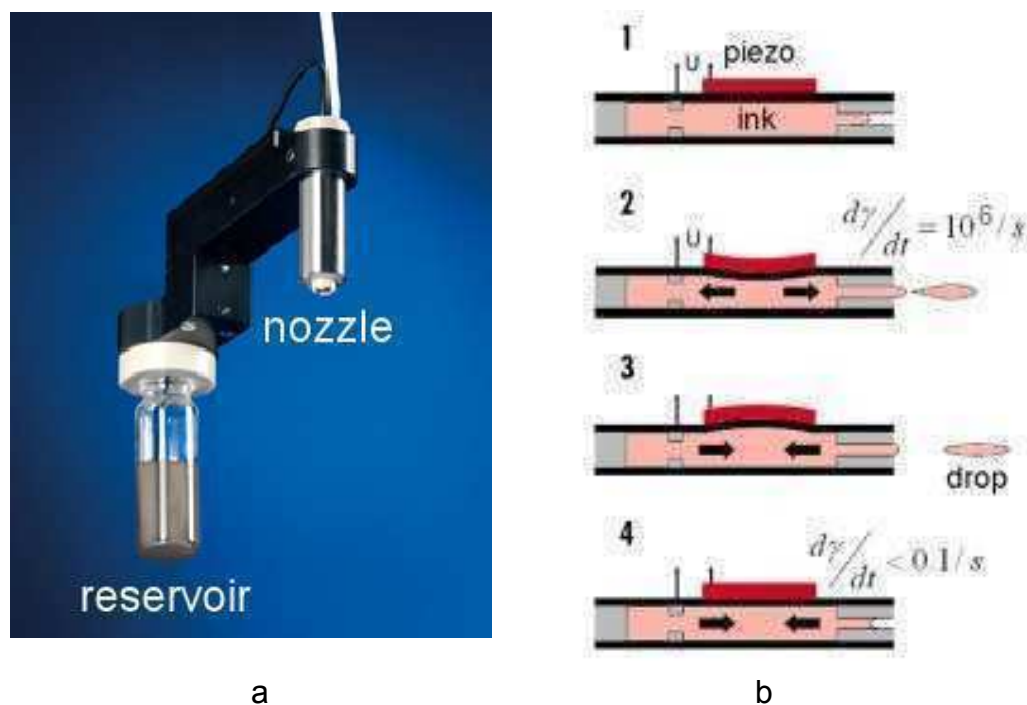
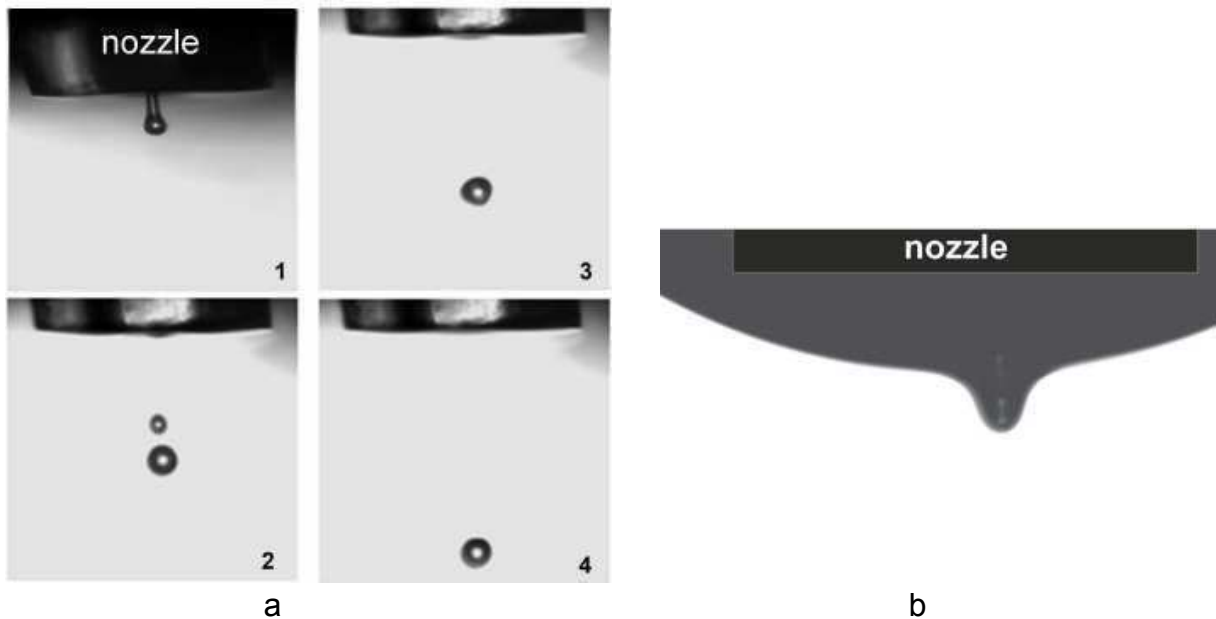


Abb. 2.2. Druckerdüse mit Piezoelement: (a) Fotografie, (b) Stadien des Verdüzens: 1 in Ruhe, 2 Tropfenausstoß mit hoher Scherrate  $d\gamma/dt$ , 3 Rückzug der Tinte in die Düse bei kleiner Scherrate, 4 Rückkehr zu 1.

Abbildung 2.3a zeigt den gewünschten Tropfenausstoß. Der fliegende Tropfen ist deutlich zu erkennen.



*Abb. 2.3. Versuche zur Verdüsung: (a) kontrollierter Tropfenausstoß, (b) unkontrolliertes Auslaufen.*

Der Tropfendurchmesser liegt meistens etwas unter dem Durchmesser der Düsenöffnung. Er ist aber auch abhängig von den Systemparametern der Düse. Diese sind die Spannung, mit der das Piezoelement betrieben wird, und die Pulslänge einer Schwingung im Piezoelement; beide steuern die Ausstoßgeschwindigkeit und damit auch die Tropfengröße. Das Volumen der Tropfen beträgt etwa  $4 \cdot 10^{-13}$  L (400 pL).

Abbildung 2.3b zeigt eine Tinte, die sich erst zu einem Riesentropfen an der Düse sammelt und dann auf das Pulverbett fällt. Ein solcher Tropfen ist für den 3D-Druck viel zu groß.

---

## 2.2 Verdüsbarkeit

Die Verdüsbarkeit von Drucktinten lässt sich mit der dimensionslosen Z-Zahl

$$Z = \frac{\sqrt{\sigma_s \cdot \rho \cdot a}}{\eta} \quad (2.1)$$

charakterisieren<sup>[53]</sup>. Kontrollierter Tropfenabriss nach Abb. 2.3a ist nur gewährleistet, wenn die Tinte wegen ihrer Oberflächenspannung  $\sigma_s$  genügend an der Glasdüse mit dem Durchmesser  $a$  haftet und wenn sie eine optimale Viskosität  $\eta$  aufweist ( $\rho$ : Dichte). Als gut verdüsbar haben sich Tinten mit  $1 < Z < 30$  erwiesen<sup>[54,55]</sup>.

Der kritische Parameter in Gl. 2.1, der am meisten variieren kann, ist die Viskosität  $\eta$ . Zudem spielt die Flüchtigkeit der Tinte, nicht in Gl. 2.1 enthalten, und somit der Siedepunkt eine große Rolle. Tinten mit einem Siedepunkt  $< 100$  °C bilden unter den hohen Scherkräften in der Düse Gasblasen und verdunsten im Pulverbett zu schnell.

Die Tinten werden im Folgenden deshalb nach ihrer Viskosität und ihrem Siedepunkt bewertet. Der Düsenhersteller (Microdrop) gibt an, dass Viskositäten von 1-40 mPas und Siedepunkte  $> 100$  °C nötig sind, um ideale Tropfenqualität zu erhalten<sup>[56,57]</sup>.

## 2.3 Monomertinten

In Abb. 2.4 sind die als Tinten oder UV-Vernetzer verwendeten Methacrylate und Acrylate dargestellt.

Die Viskositäten wurden in einem Rheometer mit Couette-Geometrie (Ares Viskosimeter, TA-Instruments) bestimmt. Wie Abb. 2.5 zeigt, waren sie stets scherraten-unabhängig. Die Tinten waren somit Newtonsche Flüssigkeiten. Drei von ihnen lagen in dem vom Düsenhersteller empfohlenen, in den folgenden Abbildungen rot gekennzeichneten Bereich.

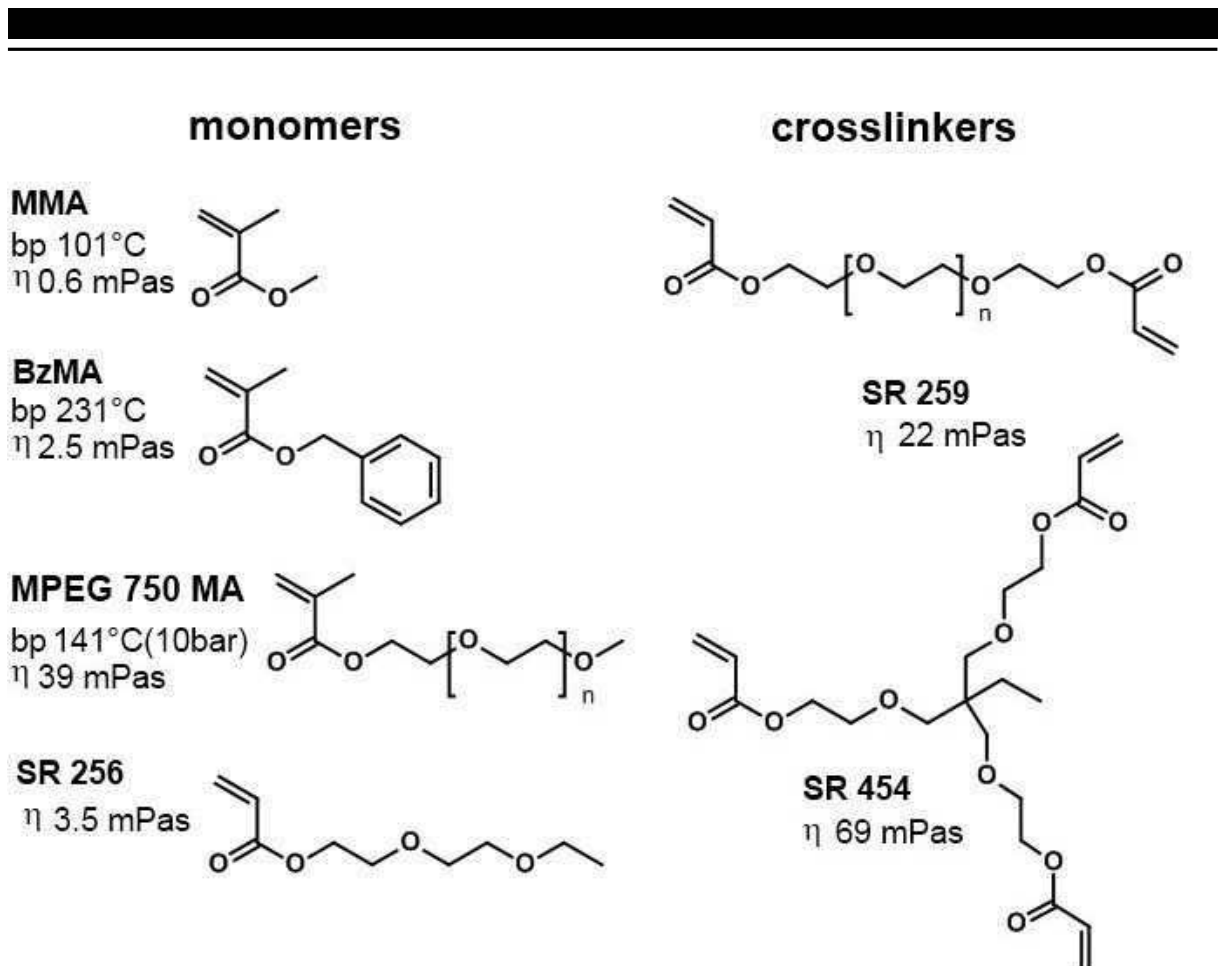
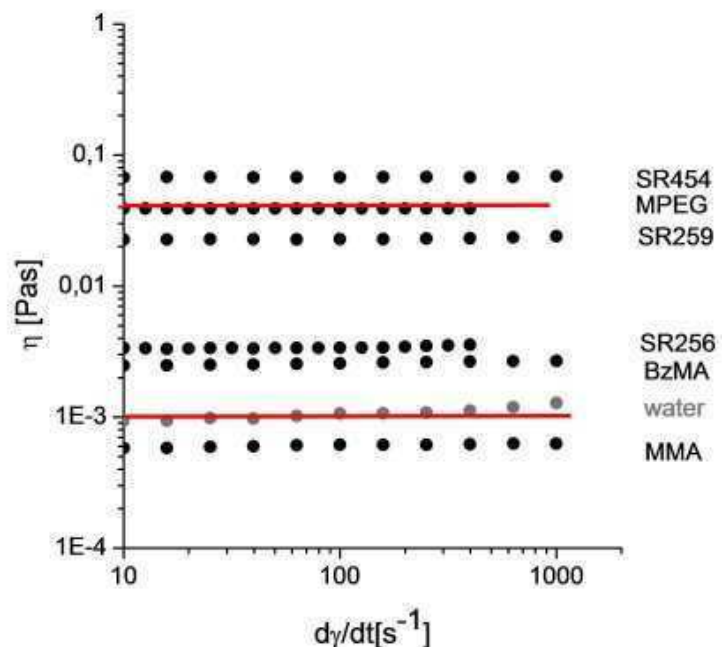


Abb. 2.4 Acrylmonomere für den 3D-Druck.

Abb. 2.5.  
Viskositäten  $\eta$   
der Monomere als  
Funktion der Scherrate.



Für MMA ergibt Gl. 2.1 aus  $\sigma_s = 28$  mN/m,  $\rho = 0.94$  g/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 0.47$  mPas für die verwendete 100  $\mu$ m-Düse die viel zu hohe Kennzahl  $Z = 109$ . Deshalb bildete MMA auch keine Tropfen und lief unkontrolliert aus der Düse (Abb. 2.3b). Für das gut verdüsbare BzMA (Abb. 2.3a) ergibt sich aus  $\sigma_s = 39$  mN/m,  $\rho = 1.04$  g/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 2.5$  mPas ein Wert von  $Z = 25$  im Optimalbereich.

### 2.3.1 Monomermischtinten

Um der zu niedrigviskosen MMA-Tinte höhere Viskosität zu verleihen, wurden geringe Anteile der höherviskosen Methacrylate BzMA und MPEG 750 MA zugemischt.

Mischtinten mit BzMA verhielten sich annähernd wie reine MMA-Tinten (Abb. 2.6a). Mit dem viel höhermolekularen MPEG 750 MA ließ sich die Viskosität deutlicher anheben (Abb. 2.6b).

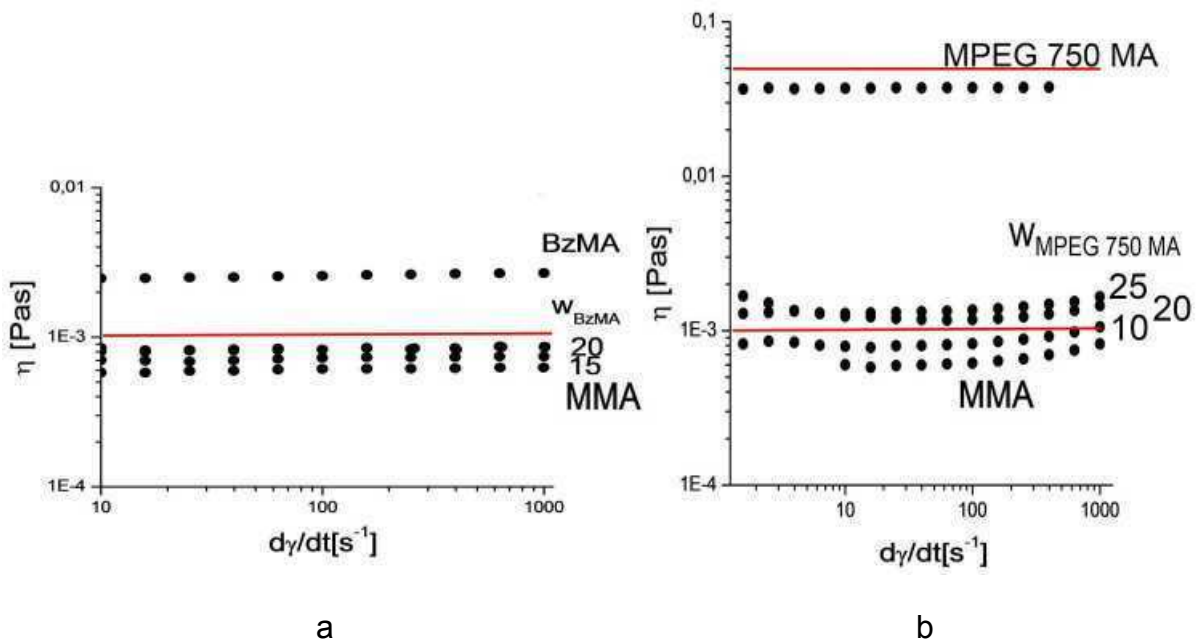


Abb. 2.6. Viskosität von (a) MMA-BzMA-Mischtinten, (b) MMA-MPEG 750 MA-Mischtinten.

### 2.4 Polymer-Monomer-Tinten

Polymergefüllte Tinten erhöhten die Viskosität des MMA noch effizienter. Deshalb wurden Polymere entweder im MMA gelöst oder in ihm dispergiert. Mit dem Polymerzusatz sollte zweierlei erreicht werden, erstens die Viskositätssteigerung, zweitens aber auch die Erhöhung der Polymermenge im Pulverbett beim 3D-Druck. Dieser Aspekt wurde in Kap. 1.2 schon angesprochen: Das Pulver-Tinten-Gemisch soll möglichst viel Polymer enthalten, weshalb polymerhaltige Tinten von Vorteil sind.

## 2.4.1 Polymer-Lösungs-Tinten

PMMA 8H (Evonik) und PEG 750 wurden mit verschiedenen Polymergehalten im MMA gelöst, dann wurde die Viskosität der Lösungen gemessen. Die Effekte in Abb. 2.7 sind deutlich. Mit schon geringen Mengen PMMA 8H wurden Viskositäten erreicht, die für den Dosiervorgang nötig sind. Die Lösungstinten waren in der Tat dosierfähig, wie Abb. 2.8 für eine PEG-Mischtinte zeigt.

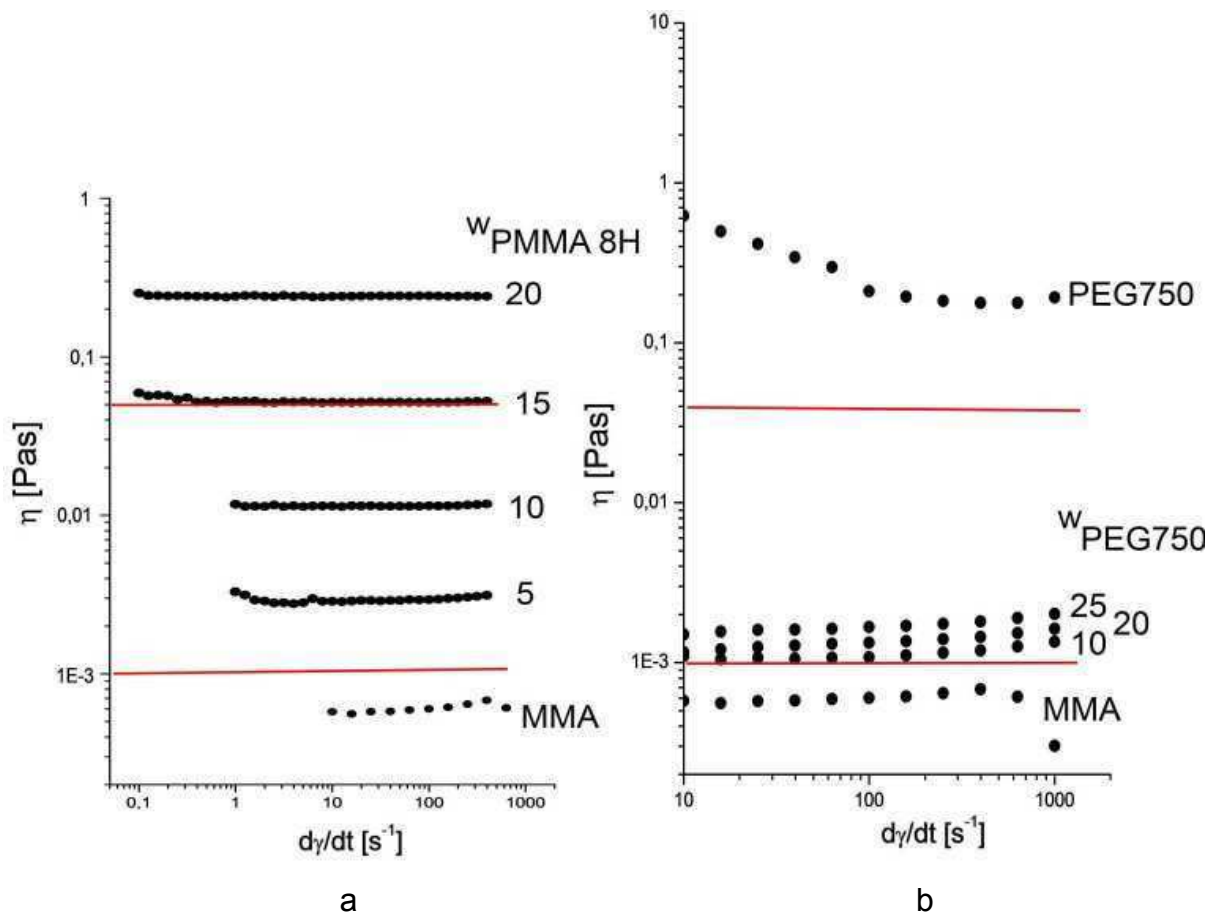


Abb. 2.7 Viskosität von (a) MMA-PMMA 8H Lösungstinten und (b) MMA-PEG750 Lösungstinten.

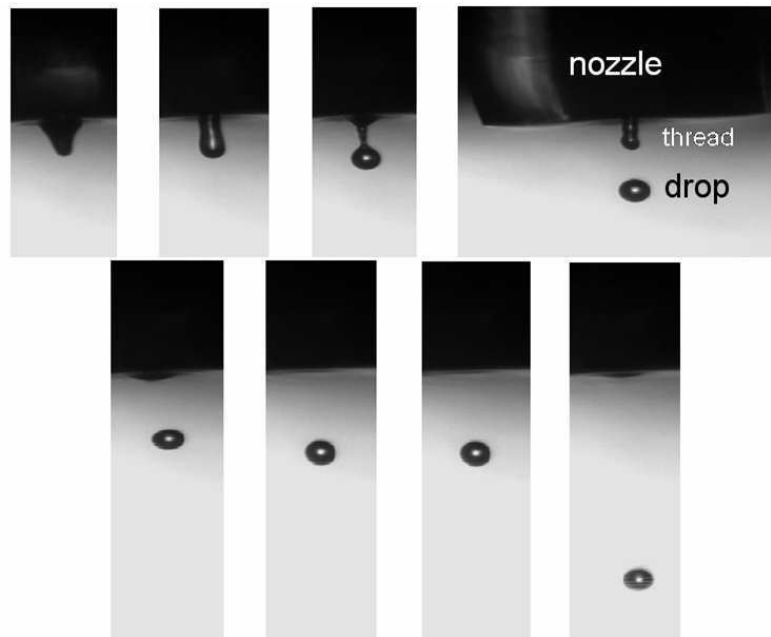


Abb. 2.8. Tropfenausstoß einer MMA-Tinte mit 10 Gew% PEG 750.

## 2.4.2 Polymer-Dispersions-Tinten

Um ohne unmäßige Viskositätserhöhung möglichst viel Polymer in MMA-Tinten zu inkorporieren, wurde PMMA in disperser Form eingebracht.

Submikroskopische PMMA-Partikel wurden durch Emulsionspolymerisation synthetisiert. Damit sie sich nicht im MMA auflösen, wurden sie mit Allylmethacrylat (ALMA) vernetzt. Die Synthesen werden im Folgenden mit dem Code PMMA<sub>x</sub>-d benannt, wobei X den Vernetzeranteil (Gew% ALMA) und d den Durchmesser (nm) angibt

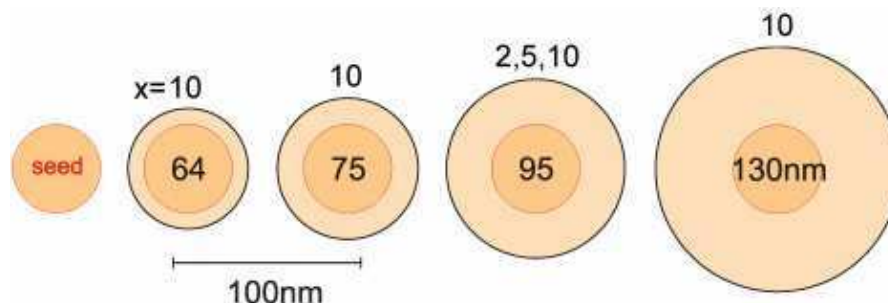


Abb. 2.9 Submikroskopische PMMA-Partikel, ausgehend von einem Saatlatex, (X = Vernetzeranteil ALMA in Gew%, d = Durchmesser in nm).



Die Synthese wurde in einem doppelwandigen 1L-Reaktor mit Propellerrührer, Inertgaseinfuhr, Dosierpumpe und Rückflusskühler bei 70 °C und 200 U/min durchgeführt. Der Feststoffgehalt lag bei 30 Gew%. Unterschiedliche Endpartikelgrößen wurden in der Saatstufe vor allem mit der Emulgatorkonzentration (SDS) eingestellt. In Tab. 2.1 ist exemplarisch die Rezeptur der hochvernetzten PMMA<sub>10-95</sub> Partikeln mit 10 Gew% ALMA dargestellt.

Tab. 2.1. Emulsionspolymerisation eines PMMA<sub>10-95</sub> Partikel.

<b>I Saatlatex:</b>	<b>II Start:</b>	<b>III Monomeremulsion:</b> Zutropfen mit 4 mL/min
300 g Wasser	0.5 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , gelöst in 5 g H <sub>2</sub> O	250 g Wasser
0.4 g SDS	0.1g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , gelöst in 5 g H <sub>2</sub> O	1.1 g SDS
18 g MMA, entstabilisiert	Nachrührzeit: 20 min	0.5 mg Dowfax 2A1
2 g ALMA, entstabilisiert		171 g MMA, entstabilisiert
		19 g ALMA, entstabilisiert
		Nachrührzeit: 30 min

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnten die Partikel wegen des bekannten Effekts der Strahlenschädigung von PMMA nicht gut charakterisiert werden (Abb. 2.10a)<sup>[58]</sup>. Die Größe wurde stattdessen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS, Nanophox, Sympatec) vermessen (Abb. 2.10b).

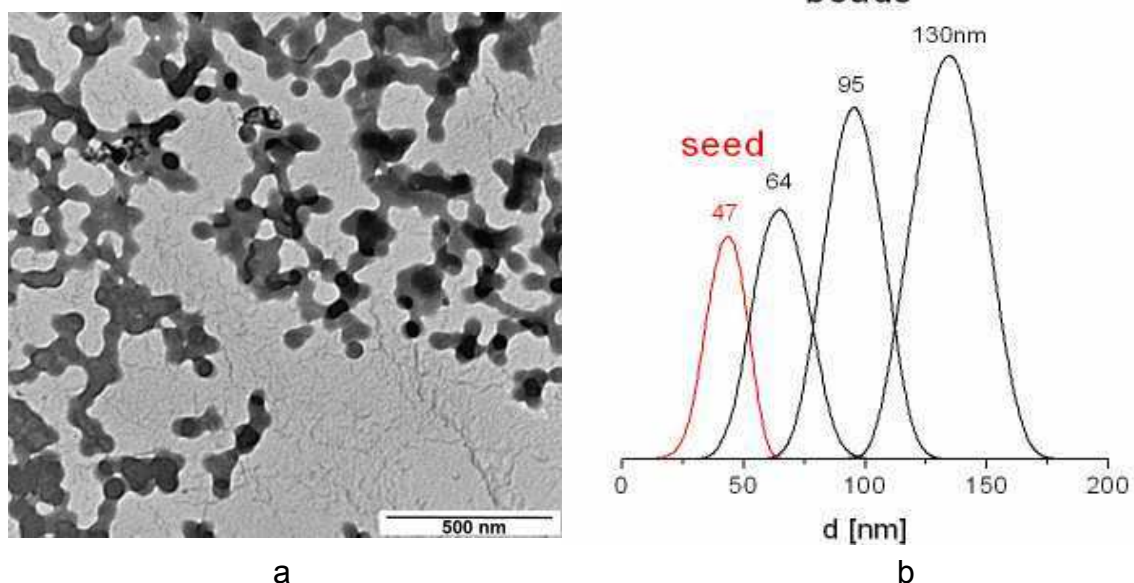
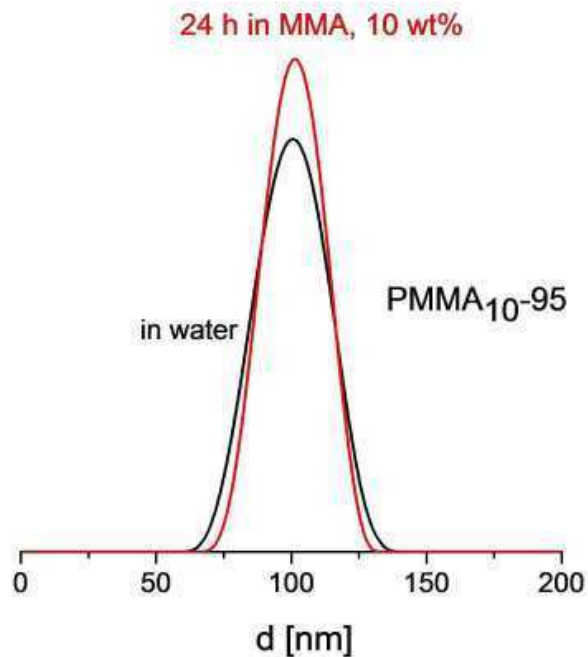


Abb. 2.10. PMMA-Partikel a) im Elektronenstrahl geschädigte Partikel (TEM) und b) DLS: Partikel verschiedener Größen.

### 2.4.2.1 Stabile Dispersionen

Die Dispersionen wurden aus dem zuvor getrockneten Pulver durch Einrühren in MMA hergestellt. Dass dabei stabile Dispersionen dieser Partikel in MMA hergestellt werden konnten, zeigt Abb. 2.11. Über einen Zeitraum von 24 h änderte sich die Größe der PMMA<sub>10-95</sub> Partikel nicht. Die Vernetzung verhindert jegliches Aufquellen, wie DLS-Messungen bewiesen.

Abb. 2.11.  
Partikelgröße  
im Latex und  
in der MMA-Dispersion.



Ab einem Vernetzeranteil von 10 Gew% ALMA bildeten die Emulsionspartikel stabile Dispersionen in MMA. Dabei wurden Füllgrade in MMA von bis zu 30 Gew% erreicht. Höherkonzentrierte Dispersionen ließen sich nicht herstellen.

Das rheologische Verhalten dieser stabilen Dispersionen wurde im Detail charakterisiert, weil es für deren Verhalten im Pulverbett relevant ist.

Generell unterscheidet man bei Fluiden zwischen den in Abb. 2.12 gezeigten Verhaltensweisen. Bei newtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität  $\eta$  eine Konstante, die mit der Scherspannung ( $\sigma$ ) und der Scherrate  $d\gamma/dt$  linear verknüpft ist:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.5)$$

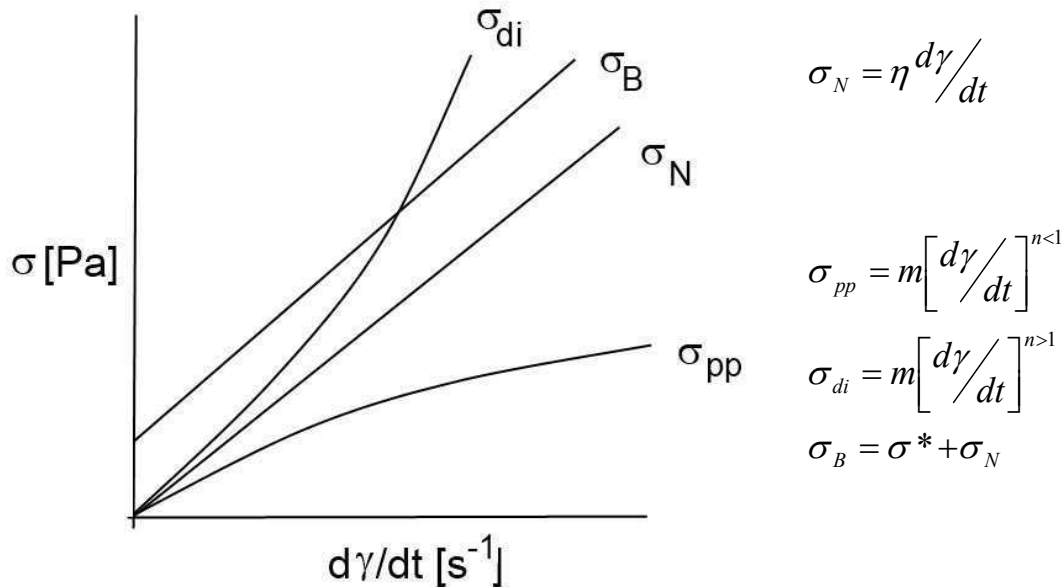


Abb. 2.12. Rheologie-Typen: Viskosität  $\eta$  als Funktion der Scherrate  $d\gamma/dt$ , newtonisch (N), dilatant (di), Bingham (B), pseudoplastisch (pp); und exponentielle Gleichungen.

Bei strukturviskosen Flüssigkeiten ist die Viskosität abhängig von der Scherrate. Man unterscheidet pseudoplastische oder scherverdünnende Fluide, die bei hohen Scherraten dünnflüssiger werden, und dilatante Fluide, bei denen mit steigender Scherrate auch die Viskosität zunimmt. Bingham-Körper sind unter einer Grenze der Scherrate elastische Körper, die bei hohen Fließgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten übergehen<sup>[59,60]</sup>.

Das rheologische Verhalten von Suspensionen ist meist dadurch gekennzeichnet, dass nicht nur einer der beschriebenen Zustände vorherrscht. Bei den MMA-Dispersionen der PMMA<sub>10-95</sub> Partikel in Abb. 2.13 sind die Übergänge vom newtonschen zum pseudoplastischen Zustand ( $\eta_N \rightarrow \eta_{pp}$ , schwarz  $\rightarrow$  orange) und vom Bingham-Körper zu scherverdünnendem Verhalten ( $\eta_B \rightarrow \eta_{pp}$ , rot  $\rightarrow$  orange) erkennbar<sup>[61,62]</sup>.

Diese Effekte traten stets erst bei höheren Konzentrationen auf, in Abb. 2.13 ungefähr bei 30 Gew% Polymeranteil. Die Grenze war abhängig von der Größe der Partikel. Dispersionen von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 25 nm zeigten durchweg Scherverdünnung und verhielten sich nie wie newtonsche Flüssigkeiten (Abb. 2.14)<sup>[63]</sup>.

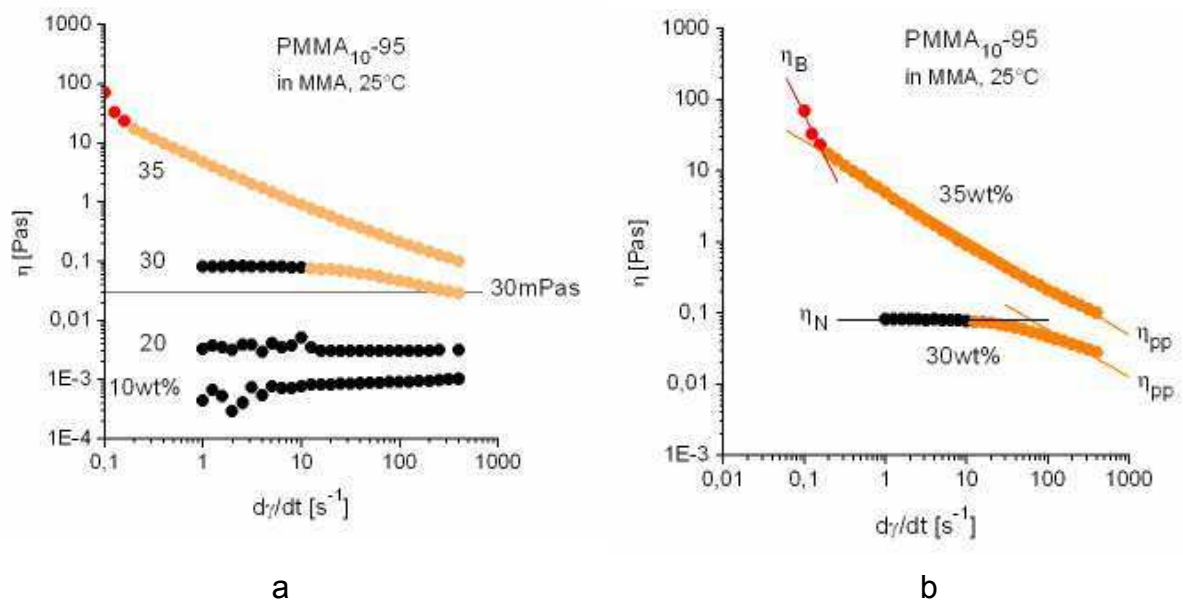


Abb. 2.13. (a) Viskosität von PMMA<sub>10-95</sub> Partikeln in unterschiedlich konzentrierten MMA-Dispersionen; (b) Details der höherkonzentrierten Dispersionen.

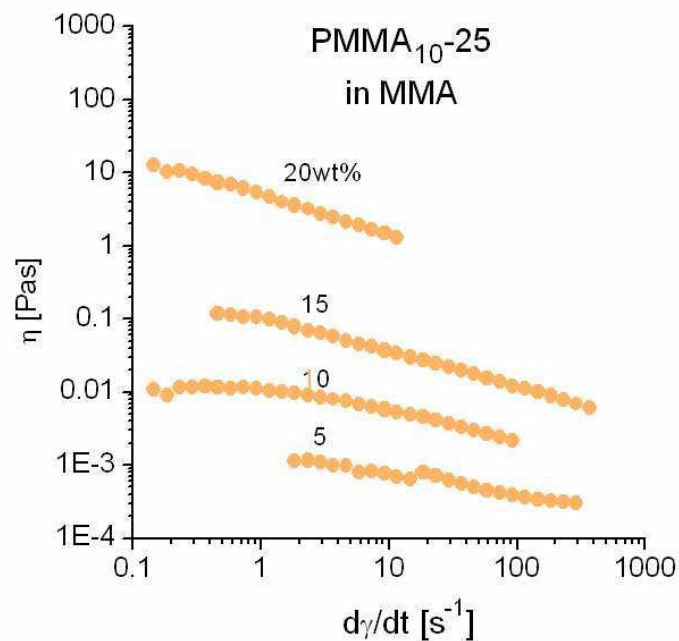
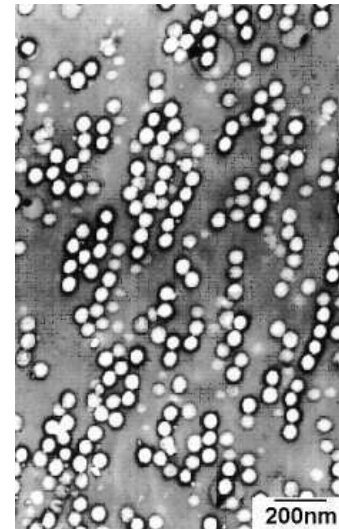


Abb. 2.14. Viskosität von PMMA<sub>10-25</sub> Partikeln in MMA.

Der Übergang newtonisch-pseudoplastisch kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die dispergierten Partikel, die bei geringer Scherung statistisch verteilt sind, unter stärkerer Scherung perlschnurartig anordnen. Dies wurde in einer früheren Arbeit am DKI elektronenmikroskopisch nachgewiesen (Abb. 2.15)<sup>[64]</sup>.

Abb. 2.15.  
Gescherte Latexdispersion (TEM)<sup>[64]</sup>.



In Abb. 2.16 sind die PMMA<sub>10</sub>-d Dispersionen von Partikeln anderer Größe d zusammengefasst. Mit sinkendem Partikeldurchmesser nimmt die Viskosität zu (Abb. 2.16d).

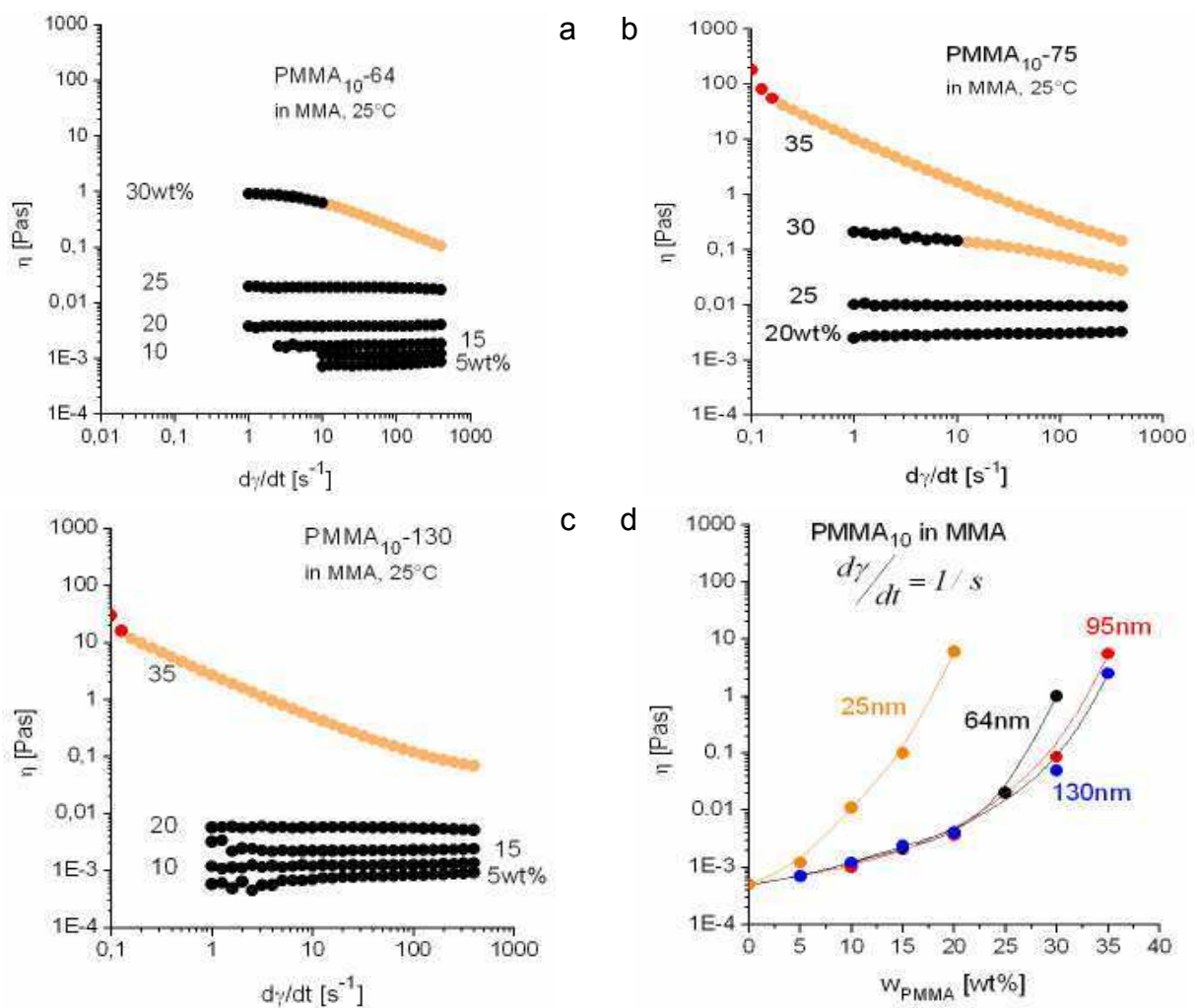


Abb. 2.16. PMMA<sub>10</sub>-d Partikeldispersionen: (a-c) Viskosität, (d) Rheologie als Funktion des PMMA Gehalts bei konstanter Scherrate.

### 2.4.2.2 Gequollene Dispersionen

Im vorigen Abschnitt wurden hochvernetzte und damit harte PMMA<sub>10</sub>-95 mit 10 Gew% ALMA beschrieben. So harte Partikel sind in einer Tinte aber nicht erwünscht, da sie Druckkörper verspröden können. Deshalb wurden auch weniger vernetzte PMMA<sub>x</sub>-Partikel mit geringeren ALMA-Anteilen X hergestellt. Diese quollen allerdings im MMA.

Die DLS-Peaks in Abb. 2.17a beweisen, dass die PMMA<sub>5</sub>- und PMMA<sub>2</sub>-Partikel bei gleicher Originalgröße  $d_w$ , gemessen im wässrigen Latex, im MMA ( $d_{MMA}$ ) viel größer sind als die ungequollenen PMMA<sub>10</sub>-Partikel. Aus der Vergrößerung ergibt sich der Quellgrad

$$Q = \frac{V_{MMA}}{V_w} = \left[ \frac{d_{MMA}}{d_w} \right]^3 \quad (2.4)$$

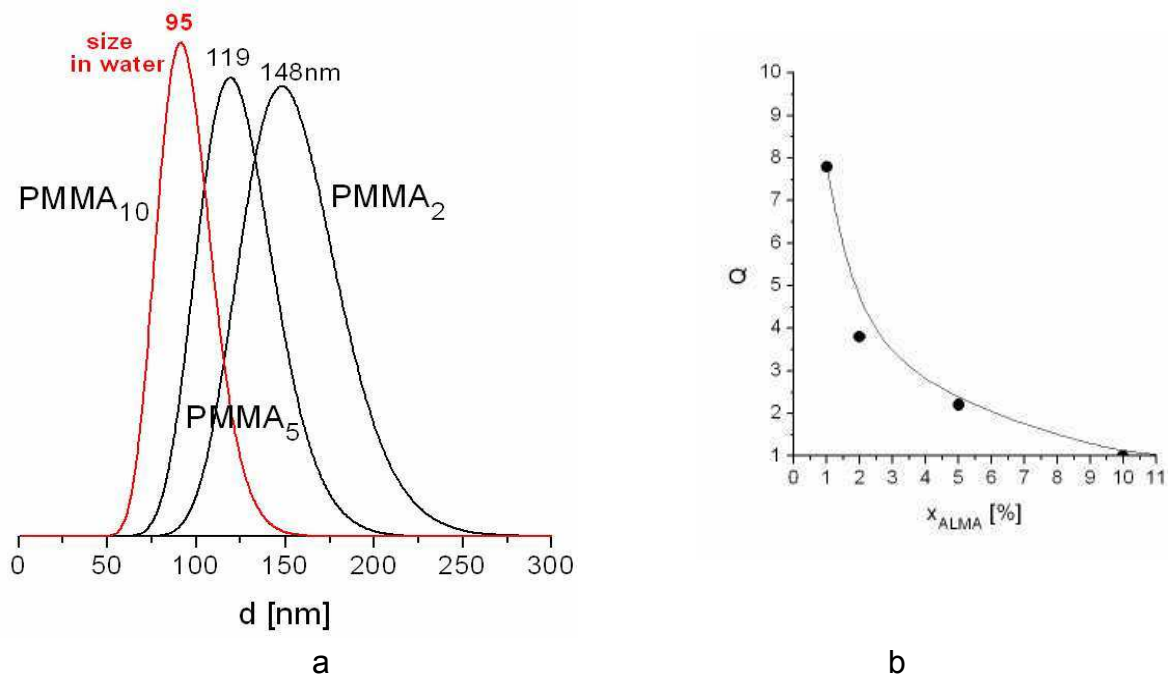


Abb. 2.17. Quellende PMMA<sub>x</sub>-95 Partikel in MMA (a) DLS, (b) Quellgrad gegen  $x_{ALMA}$ .

Wie Abb. 2.17b beweist, quollen die wenig vernetzten Partikel erheblich. Die Quellung erhöhte unerwünschterweise die Viskosität der PMMA<sub>x</sub>-MMA-Dispersionen (Abb. 2.18).

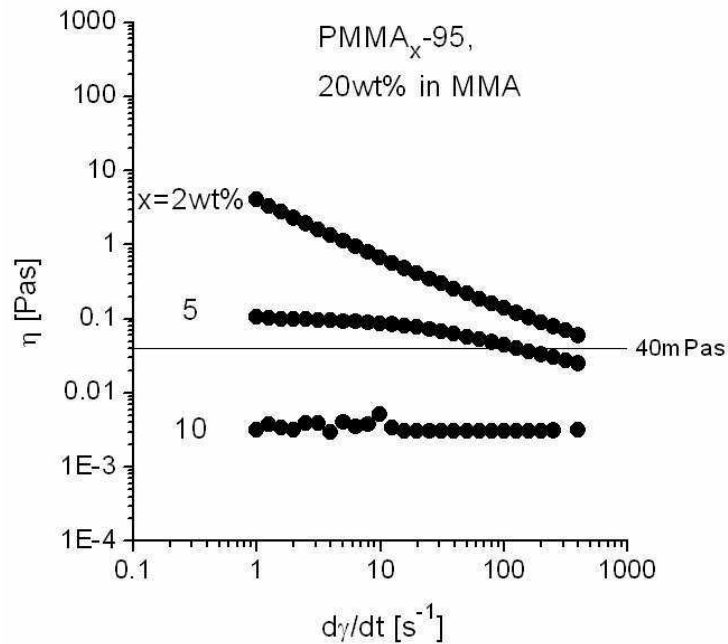


Abb. 2.18. Viskosität von PMMA<sub>x</sub>-95 Partikeln gleicher Größe mit unterschiedlichem Anteil ALMA.

Deshalb wurde nur noch mit PMMA<sub>10</sub>-Partikeln weitergearbeitet. Die Viskosität der PMMA<sub>10</sub>-MMA-Tinten lag bei 15-25 Gew% PMMA im gewünschten Bereich von 1-40 mPas (Abb. 2.13 und Abb. 2.16). Aber schon bei 20 Gew% wurde kein sauberer Tropfenabriss mehr beobachtet. Der Tropfen in Abb. 2.19 zieht sich zu einem Faden in die Länge, ein auch bei konzentrierten Polymerlösungen bekanntes Phänomen<sup>[65]</sup>.

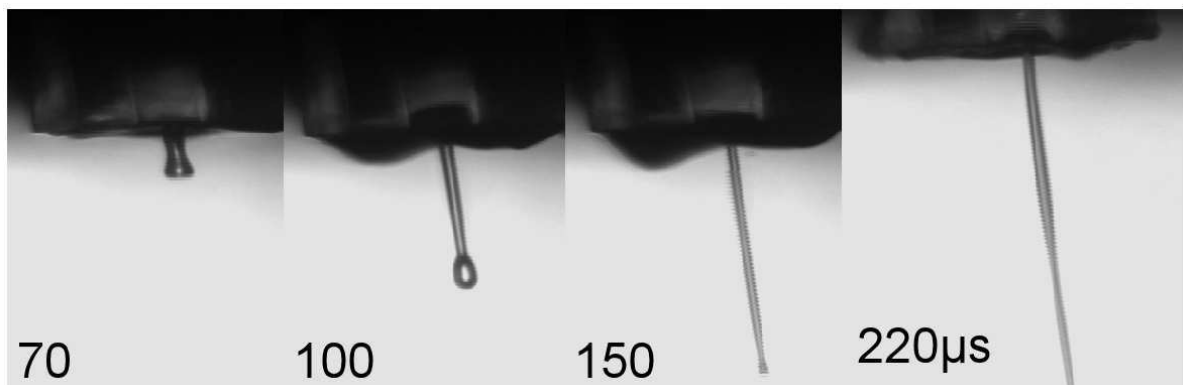


Abb. 2.19: Drucktropfen einer MMA-PMMA<sub>10</sub>-95-Dispersions-Tinte mit 20Gew% PMMA.

---

## 2.5 Vergleich der Lösungs- und Dispersionstinten

Für den 3D-Druck waren nach diesen Studien BzMA und MMA-PMMA<sub>10</sub>-Dispersionen mit 15-20 Gew% PMMA als Tinten geeignet. Die Dispersionstinten schienen die beste Wahl zu sein: Sie bestehen wunschgemäß aus MMA und PMMA, so dass der Druck im PMMA-Pulver zu Druckkörpern führt, die nur aus PMMA bestehen.

Dennoch mussten die Dispersionstinten leider aufgegeben werden. Während der Drucktests wurde festgestellt, dass sich diese Tinten zwar verdüsen ließen, dass sie aber in Ruhepausen die Düse verstopften. Das zu leicht flüchtige MMA dunstete an der Düse ab, worauf an ihr eine verschließende PMMA-Kruste zurückblieb.

Deshalb wurde fortan fast nur noch mit der BzMA-Monomertinte gearbeitet und teilweise zu Vergleichszwecken mit MMA.



---

## 3 Polymerisation der Tinte

---

Im Folgenden wird die radikalische Polymerisation von BzMA sowie zum Vergleich auch die von MMA beschrieben, sowohl in Modellversuchen als auch im Pulverbett.

Bei der Polymerisation war zu beachten,

- dass die Polymerisation erst beim Druck anlaufen darf und nicht schon vorher, weshalb zweikomponentige Initiatoren vonnöten sind,
- dass sie bei Raumtemperatur ablaufen muss, um vorzeitiges Abdunsten der Tinte zu unterbinden und
- dass sie im Pulverbett als adiabatische Massepolymerisation vonstatten geht.

Für den Druck von 3D-Druckkörpern eignet sich die thermische Polymerisation mit einem Radikalstarter und einem Aktivator, für den Druck von einzelnen Schichten auch die UV-Polymerisation mit UV-aktivierbaren Radikalstartern.

### 3.1 Thermische Polymerisation

Das Initiatorsystem sowie die Kinetik der thermodynamisch und diffusionskontrollierten radikalischen Polymerisation des BzMA und MMA werden im Folgenden diskutiert.

#### 3.1.1 Radikalinitiatoren

In Abb. 3.1 sind gängige Radikalstarter dargestellt, das Percarbonat Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat (BCHPC), der Perester Benzoylperoxid (BPO) und die Azoverbindung Azobisisobutyronitril (AIBN). Diese Initiatoren  $I_2$  werden, wie Abb. 3.2a für BPO zeigt, thermisch nach erster Ordnung in Radikale gespalten.

$$-\frac{dI_2}{dt} = 2 \frac{dI \cdot}{dt} = k_i [I_2] \rightarrow [I_2] = [I_2]_{t=0} e^{-k_i t} \quad (3.1)$$

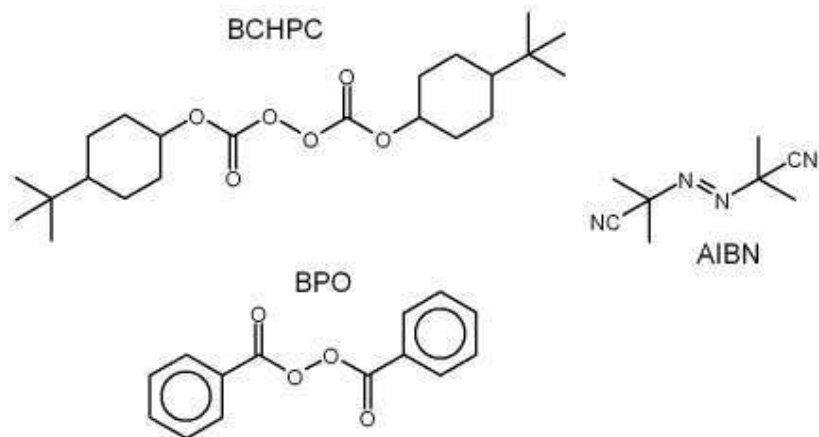


Abb. 3.1. Thermische Initiatoren Percarbonat (BCHPC), Perester (BPO) und Azoverbindung (AIBN).

Bei Raumtemperatur erstreckt sich der Zerfall allerdings über Tage. BPO kann aber aktiviert werden: Dimethylparatoluidin (DMT) greift BPO nach Abb. 3.2b an und spaltet es, wobei Benzoylradikale und noch reaktivere Toluidylradikalkationen entstehen<sup>[66,67]</sup>. Dieses System ist schon bei Raumtemperatur aktiv. Beim 3D-Druck wird BPO am besten dem Pulver und DMT der Tinte beigemischt, so dass der induzierte Zerfall erst beim Druck wirksam wird.

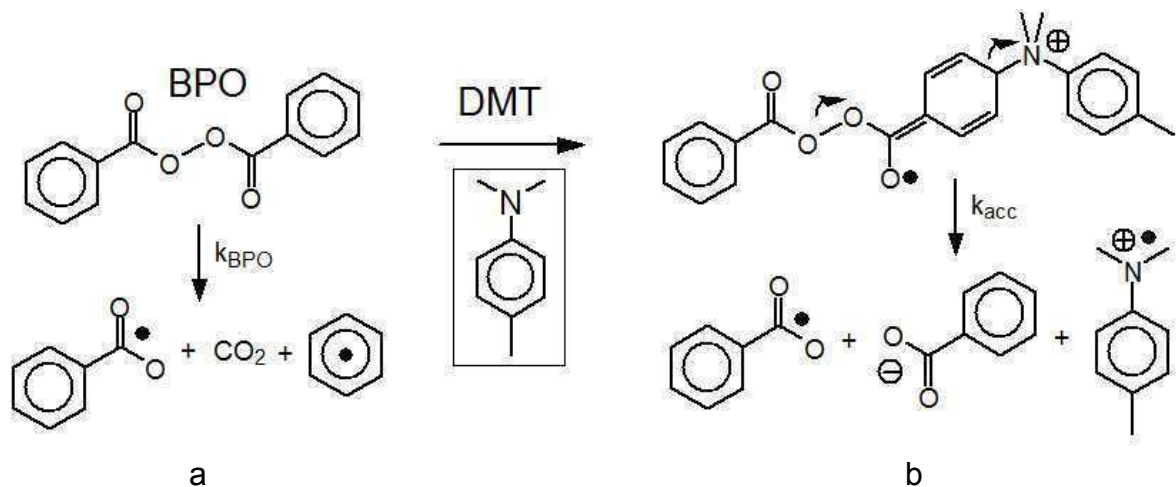


Abb. 3.2. Zerfall von BPO, (a) thermisch und (b) induziert mit DMT.

### 3.1.2 Isotherme radikalische Polymerisation

Bei der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren (Abb. 3.3)<sup>[68-70]</sup> greifen die Radikale I• des Initiators I<sub>2</sub> die Monomeren an (Initiation), deren Radikale dann mit weiteren Monomeren die Polymerketten aufbauen (Propagation). Die Polymerradikale reagieren dann durch Kombination oder Disproportionierung miteinander, wodurch das Kettenwachstum abgebrochen wird (Termination).

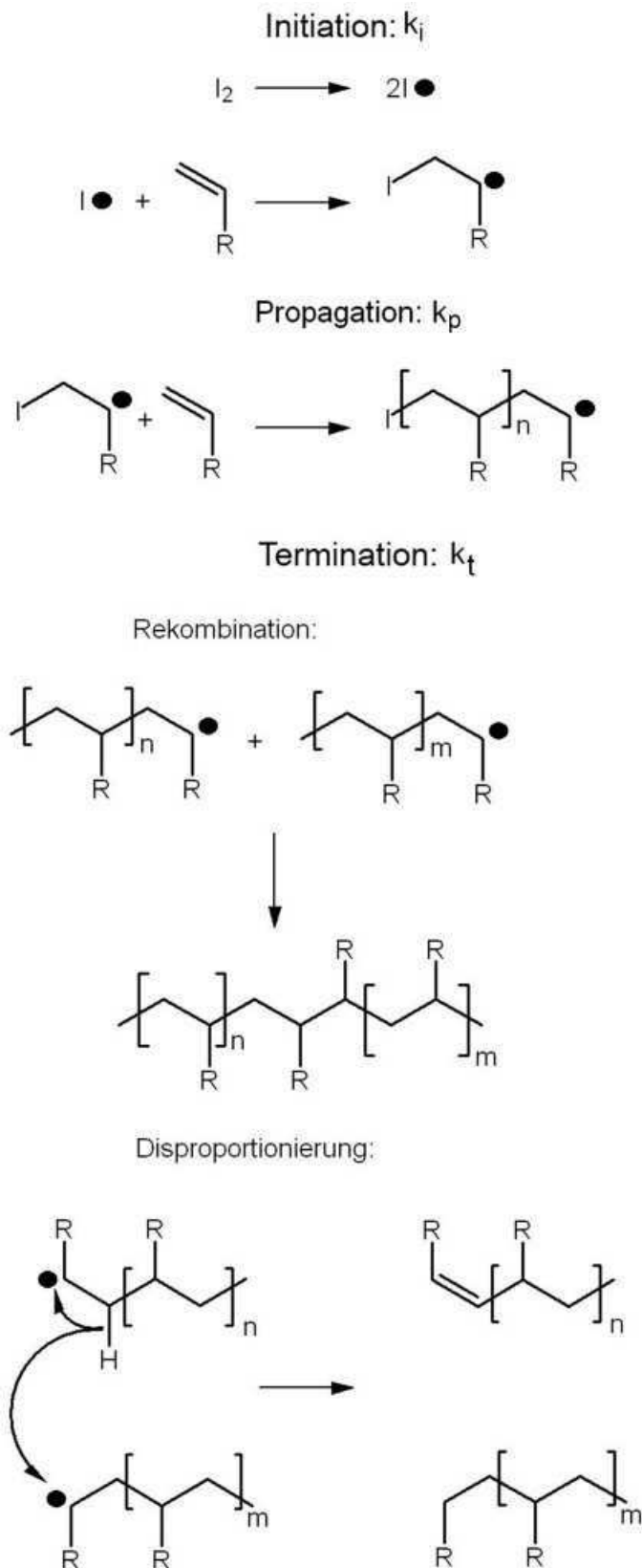


Abb. 3.3. Stadien der radikalischen Polymerisation mit Initiation, Propagation und Termination.

Mit den Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich bei isothermer Reaktionsführung für die Initiations-, Propagations- und Terminationsrate:

$$R_i = k_i[I] \quad R_p = k_p[P\cdot][M] \quad R_t = k_t[P\cdot]^2 \quad (3.2)$$

Nach dem Quasistationaritätsprinzip von Bodenstein gilt, dass während der Polymerisation die Bildung von Radikalen ihrem Verbrauch durch Termination entspricht.

$$R_i = R_t \quad (3.3)$$

Daraus ergeben sich die stationäre Radikalkettenkonzentration und die Propagationsrate zu:

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{k_i[I]}{k_t}} \rightarrow R_p = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} [M] \sqrt{[I]} \quad (3.4)$$

Die Polymerisationsrate, die der Propagationsrate  $R_p$  entspricht, nimmt wegen des Verbrauchs des Monomeren und des Initiators mit der Zeit ab. Der Umsatz entspricht dem Integral der Rate  $R_p$ :

$$p(t) = \int_0^t R_p dt \quad (3.5)$$

Die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  ergibt sich bei Disproportionierungsabbruch, der bei Acrylmonomeren vorherrscht, zu

$$M_n = \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \frac{k_p}{\sqrt{k_i k_t}} \quad (3.6)$$

---

### 3.1.3 Polymerisation in Masse

Bei der Polymerisation in Masse<sup>[71-73]</sup>, also im unverdünnten Monomer, bleibt die Reaktion aber nicht isotherm. Das Monomer-Polymer-Gemisch wird mit steigendem Umsatz immer polymerreicher und somit zähflüssiger. Schließlich wird die Terminationsreaktion ( $k_t$ ), an der zwei Polymerketten teilnehmen (Abb. 3.3), extrem langsam und deshalb diffusionskontrolliert, weshalb die Polymerisationsrate  $R_p$  (Gl. 3.4) und die Molmasse  $M_n$  der Ketten (Gl. 3.5) stark zunimmt. Wenn das Reaktionsgemisch zudem nicht gerührt werden kann, erwärmt es sich adiabatisch, was die Polymerisation nochmals beschleunigt. Die Reaktion kann sogar durchgehen. Dieser Ablauf ist als Trommsdorf-Effekt bekannt<sup>[74]</sup>. In dieser Arbeit trat er fast immer auf, bei den Perlensynthesen in Suspension oder Emulsion, vor allem aber bei der Tintenpolymerisation während des 3D-Drucks. Dabei trat noch ein zweiter Effekt auf: Im Endstadium friert das Polymer-Monomer-Gemisch ein, so dass vollständiger Umsatz nicht erreicht werden kann.

Die Massepolymerisation der Tinte wurde mit zwei Methoden charakterisiert. Erst wurde der Endumsatz  $p_{\text{end}}$  des durchpolymerisierten Produkts ermittelt, indem es schnell erhitzt wurde, wobei das Restmonomer ausgetrieben wurde. Dabei bestätigte sich der unvollständige Umsatz.

Dann wurde die Kinetik der Polymerisation durch Messung ihrer Wärmetönung differentialkalorimetrisch (DSC) verfolgt<sup>[75]</sup>. Die DSC detektiert die Leistung  $Q_{\text{DSC}}$  der Wärmeabgabe der Probe. Diese ist dem Differential des Umsatzes  $p$  (Gl. 3.5) der Polymerisation proportional:

$$\frac{dp}{dt} \propto Q_{\text{DSC}} \quad (3.7)$$

so dass für den Umsatz resultiert:

$$p(t) = p_{\text{end}} \frac{\int_0^t Q_{\text{DSC}} dt}{\int_0^\infty Q_{\text{DSC}} dt} \quad (3.8)$$

In Abb. 3.4 wird die DSC-Kurve einer MMA-Polymerisation gezeigt. Der Umsatz  $p$  ergibt sich nach Gl. 3.8 aus dem normierten Integral.

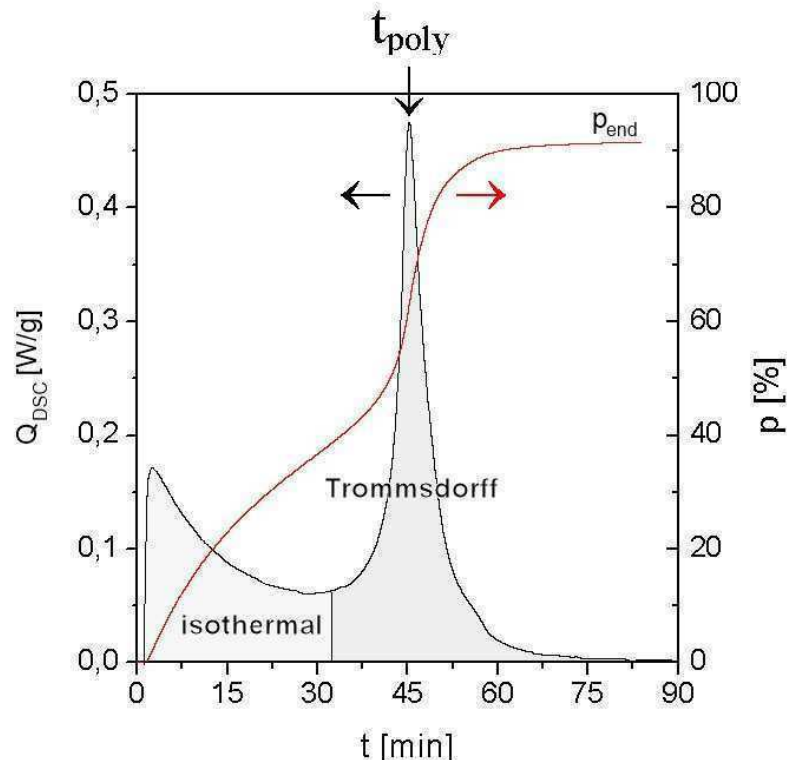


Abb. 3.4. DSC-Kurve einer MMA-Polymerisation: links: Wärmeproduktion  $Q_{\text{DSC}}$  als Maß der Polymerisationsrate  $R_p$ , rechts: Umsatz  $p$ .

Zu Beginn blieb das System isotherm, weshalb die Polymerisationsrate nach Gl. 3.4 stetig sank. Dann stieg sie aber wegen des Trommsdorff-Effekts plötzlich enorm an. Die Zeit  $t_{\text{poly}}$  des Maximums kann als grobes Maß der Polymerisationsdauer angenommen werden.

In Abb. 3.5 ist das Resultat des Trommsdorff-Effekts auf die Molmasse erkennbar. MMA wurde mit gleicher Rezeptur einmal in verdünnter Lösung, wo der Trommsdorff-Effekt nicht auftritt, und einmal in Masse polymerisiert. Die GPC-Kurve des Masseprodukts ist bimodal. Sie weist einen Peak auf, der der isothermen

Polymerisation zuzuordnen ist, und einen mit höherer Molmasse, der dem Trommsdorff-Effekt zu zuordnen ist.

In Abb. 3.6 wird demonstriert, dass erhöhte Toluidinkonzentration den Trommsdorff-Effekt beschleunigt.

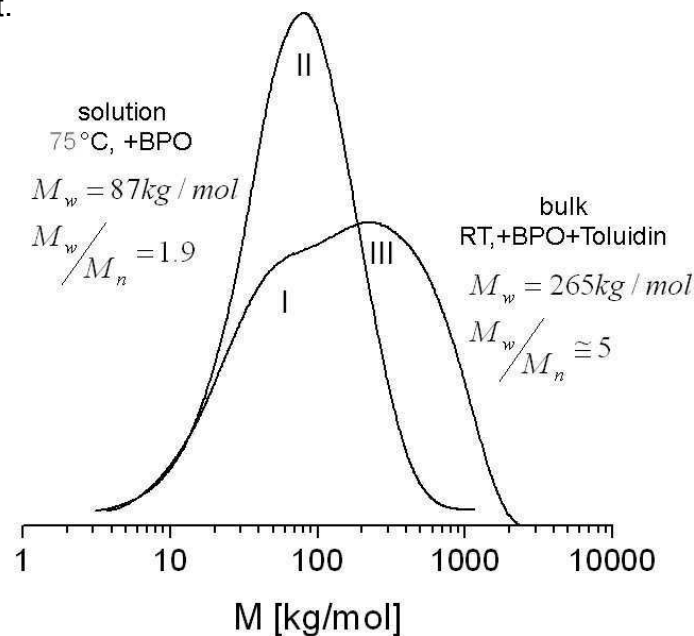


Abb. 3.5. Molmassen von PMMA aus der Lösungspolymerisation mit BPO bei 80°C (II) und aus Massopolymerisation mit BPO/DMT (I und III).

In Kap. 6 und Kap. 9 wird die für den 3D-Druck relevante Tintenpolymerisation direkt im Pulverbett diskutiert.

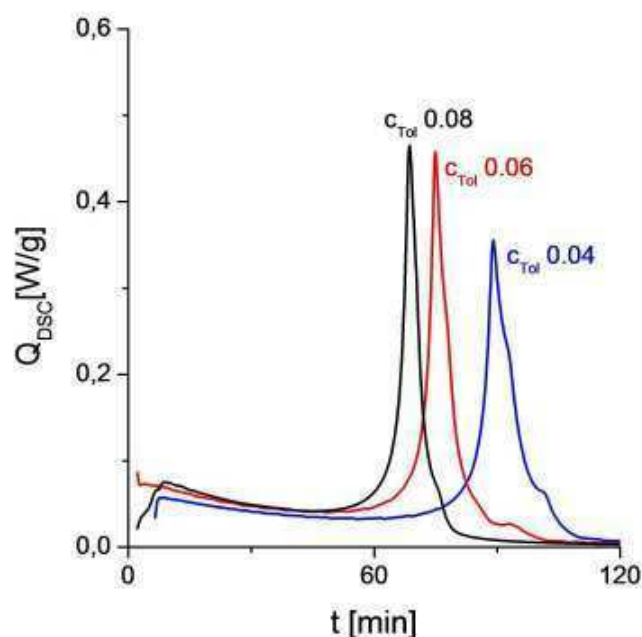


Abb. 3.6. DSC-Kurven bei  $c_{BPO} = 0.062 \text{ mol/L}$  und den angegebenen Konzentrationen  $c_{DMT}$ .

## 3.2 UV-Polymerisation

In Kap. 1.3 wurde als Bedingung für den 3D-Druck genannt, dass die Polymerisation der Tinte beim Druckprozess nur langsam fortschreiten darf, weil sonst mit Verzug des Druckkörpers zu rechnen ist. Die thermische Polymerisation kann in der Tat langsam gestaltet werden, so dass sie beim Druck nicht nur in der obersten Schicht abläuft, sondern auch in tieferen Schichten des Druckkörpers. Dies ist bei der UV-Photopolymerisation anders. Photoinitiatoren wie Darocur 1137 (Ciba) liefern Radikale nur unter direkter Bestrahlung (Abb. 3.7), weshalb die Polymerisation nur in der obersten Pulverschicht ablaufen kann. Dies ist dem Druck nicht förderlich.

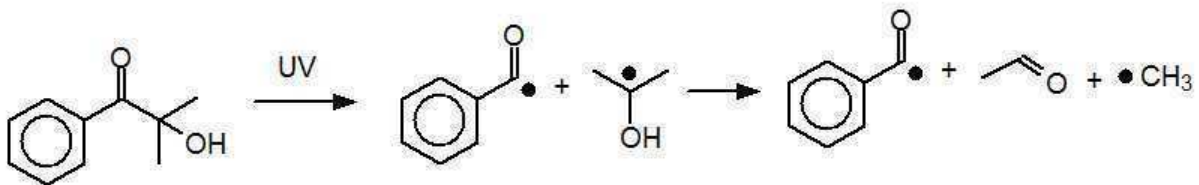


Abb. 3.7. UV-Licht induzierter Zerfall von Darocur 1137.

Einzelne Druckschichten wurden in dieser Arbeit dennoch teilweise mit Darocur 1137 und unter UV- Bestrahlung schnell auspolymerisiert<sup>[76-78]</sup>. Dafür wurde die in Abb. 3.8 gezeigte UV-Kammer (UVA-Cube, Hoenle) mit Inertgaszufuhr verwendet.



Abb. 3.8.  
UV-Kammer (UVA Cube, Hoenle).



Die UV-Polymerisation kann extrem schnell sein (Abb. 3.9a), allerdings auf Kosten der Kettenlänge, die sich nur im Oligobereich bewegt (Abb. 3.9b). Um die Festigkeit der Druckschichten zu erhöhen, werden deshalb meist Vernetzer wie SR 259 oder SR 454 (Abb. 2.4) zugegeben.

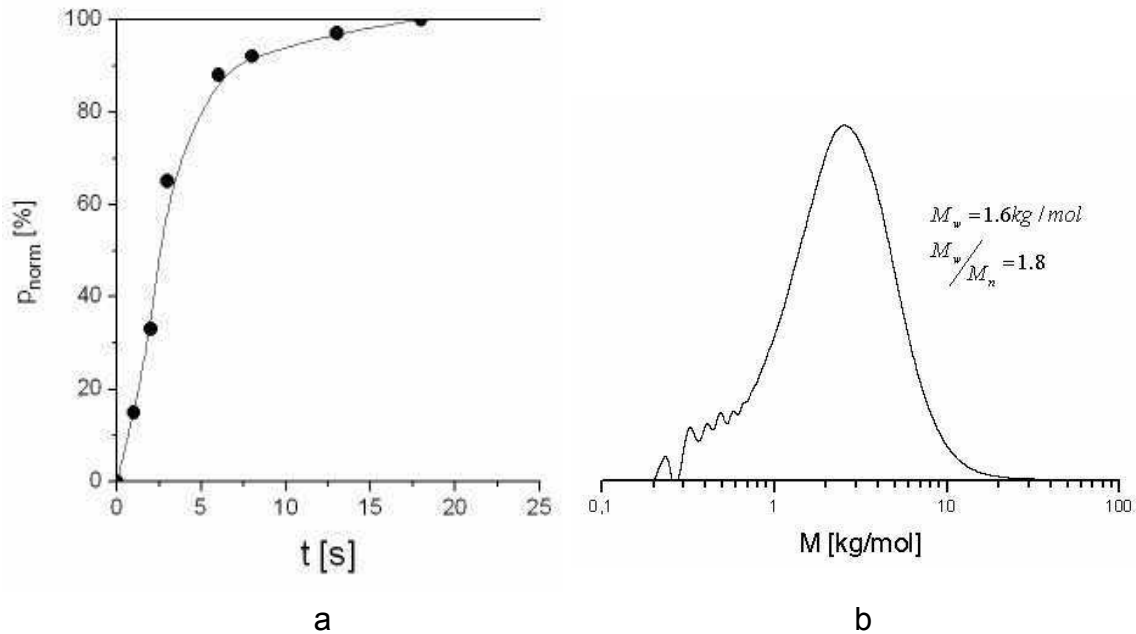
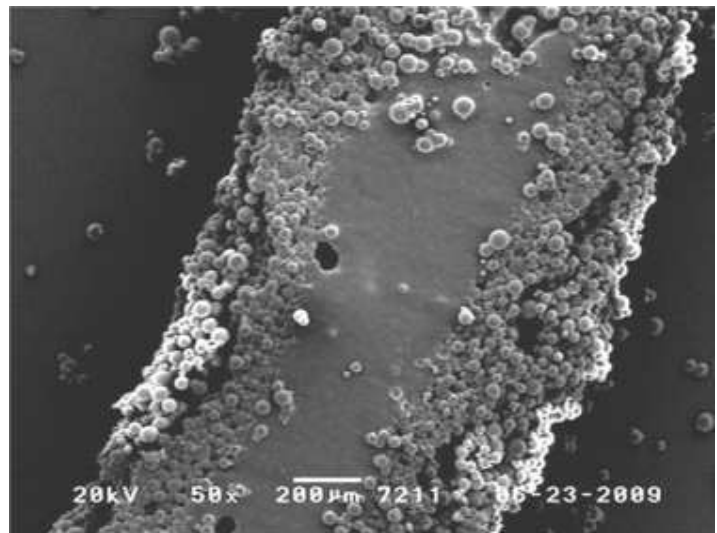


Abb. 3.9. Kinetik der UV-Polymerisation von MMA: (a) normierter Umsatz und (b) GPC-Kurve des PMMA-Produkts.

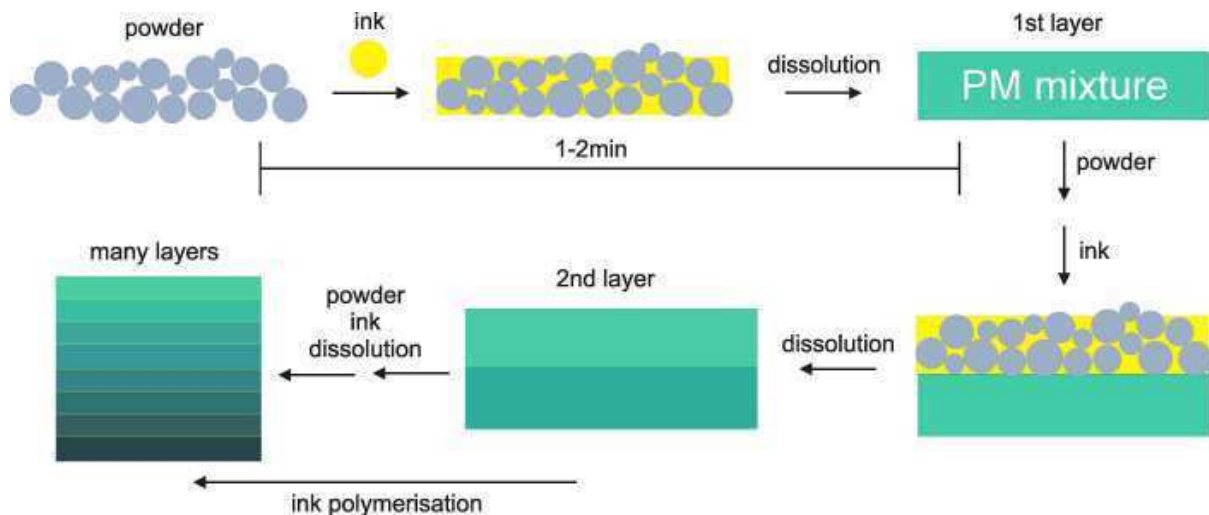
In Abb. 3.10 ist ein UV-polymerisierter PMMA-Druckstrich zu sehen. Der dünne Strich wurde gedruckt und anschließend sofort in der UV-Kammer ausgehärtet.

Abb. 3.10.  
Fotopolymerisierter  
Druckstrich in Aufsicht (REM).



## 4 Pulver und Druck

In Abb. 4.1 ist der Druckprozess nach Strategie IV (Abb. 1.14) im Detail dargestellt. Die aufgetropfte Tinte muss das Pulver in 1-2 min ganz auflösen, so dass ein homogenes Polymer-Monomer-Gemisch (PM) entsteht. Dann werden weitere Schichten aufgerakelt, betropft und homogenisiert. Währenddessen geht in den tieferen Schichten allmählich eine langsame Polymerisation der Tinte vorstatten.



*Abb. 4.1. Ablauf des 3D-Drucks vom Pulver bis zum vielschichtigen Druckkörper, in dessen Schichten die Tinte allmählich polymerisiert*

Für diese Arbeit war der Schritt vom Pulver zum PM-Gemisch der wichtigste. Die Pulver der Typen aus Abb. 1.18 wurden entwickelt, weil sie diesen Übergang in den geforderten 1-2 min zulassen. Die folgenden Kapitel sind in Abschnitte aufgeteilt, in denen die Präparation der Pulver, ihre Kornarchitektur, ihre Rakelschichten und das Auflösen ihrer Körner in der Tinte sowie Druckversuche beschrieben werden. Prinzipielle Aspekte, die für alle Kap. 6-9 gelten, werden in Kap. 5 angesprochen.

Da die Polymerisation der Tinte beim 3D-Druck viel langsamer ablaufen soll als der Zeittakt des Schichtenauftrags, ist sie im PM-Gemisch der jeweils höchsten Schicht noch nicht relevant. Sie wurde deshalb auch nicht optimiert. Oft wurde sie so eingestellt, dass der ganze Druckkörper ohne Polymerisation zufriedenstellend gedruckt werden konnte. Erst nach dem Druck wurde die Polymerisation dann ausgelöst, meistens bei erhöhter Temperatur.

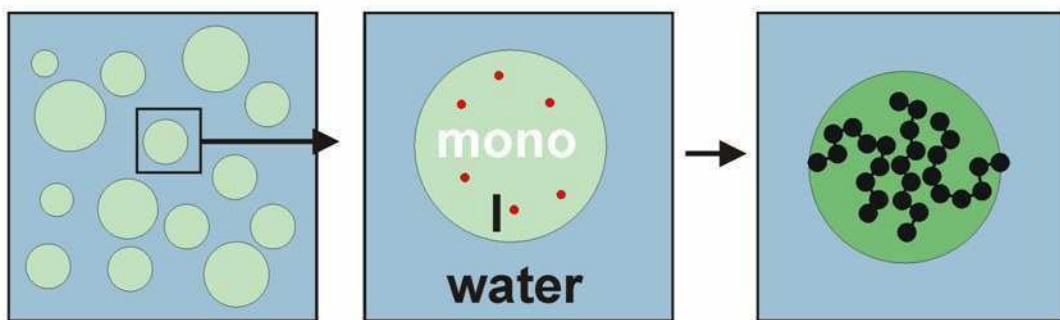
---

## 5 Referenzpulver

---

Das S-Pulver der Evonik (Abb. 1.12) aus Kugelperlen mit der mittleren Größe 40  $\mu\text{m}$  wurde in dieser Arbeit mit Suspensionspolymerisation nachgestellt. Alle Studien am S-Pulver und dem nachgestellten Pulver bewiesen, dass beide sehr ähnlich waren.

Bei der radikalischen Suspensionspolymerisation wird ein Monomer in Wasser zu kleinen Tropfen dispergiert (Abb. 5.1). Ihre Größe hängt vom Reaktor, dem Rühren und einem zugesetzten Polymertensid, dem sogenannten Schutzkolloid ab. Die Perlengröße liegt im Bereich von 0.05-1 mm. Die Größenverteilung ist immer breit. Der Initiator ist in den Monomertropfen gelöst und polymerisiert sie in der Art einer Massepolymerisation zu Polymerperlen aus (Kap. 3.1.3), wobei sich die Tropfengröße und die Kugelform meistens nicht mehr ändern.



*Abb. 5.1. Prinzip der Suspensionspolymerisation.*

### 5.1 S-Perlen

Die Suspensionspolymerisationen wurden in einem 1L-Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler und 6-Loch-Rührer durchgeführt (Abb. 5.2) <sup>[79-85]</sup>. Die Polymerisation des MMA wurde bei 75 °C mit BPO gestartet und nach 5 h durch Abkühlen gestoppt. Als Schutzkolloid diente ein spezieller Polyvinylalkohol mit zusätzlichen Carboxylgruppen (Abb. 5.3, KL-Polymer, Kuraray).

Abb. 5.2. (a) 1L-Doppelwandreaktor mit (b) 6-Lochrührer.

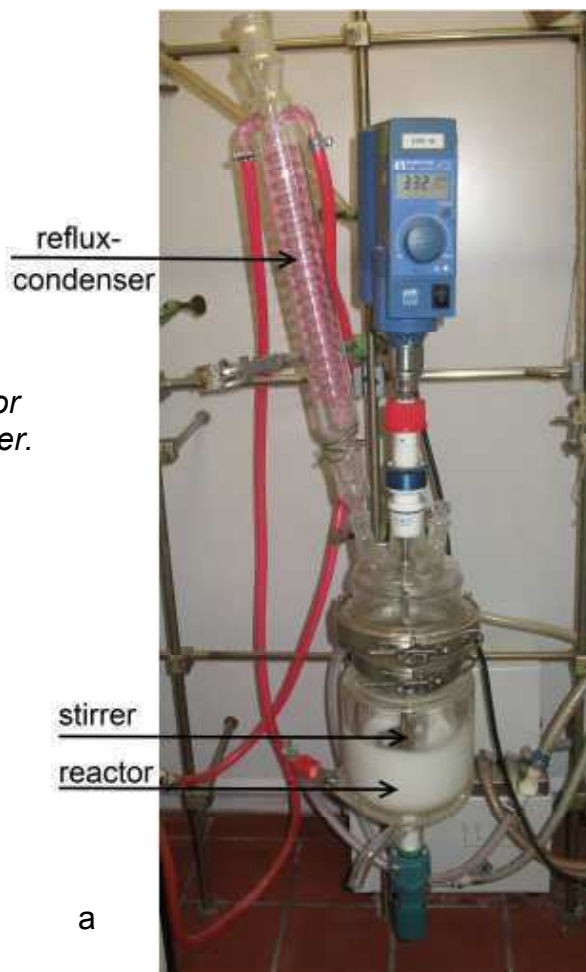
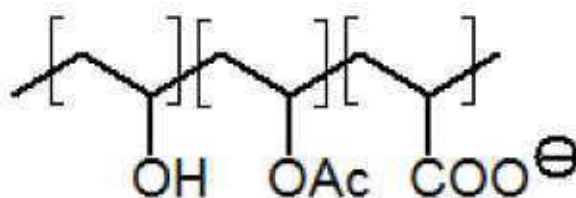


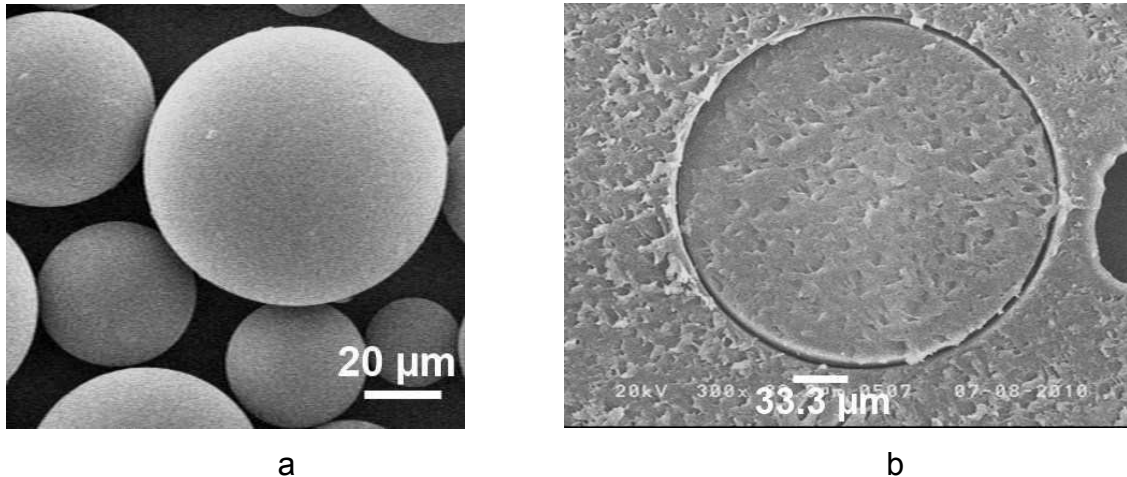
Abb. 5.3. Struktur des KL-Polymers.



Tab. 5.1. Ansatz der PMMA-Suspensionspolymerisation.

MMA	50 g
BPO	0.5 g
Wasser	300 g
KL-Polymer	4 g
Rührer	330 rpm

Das Standardrezept ist in Tab. 5.1 angegeben. Das Monomer MMA wurde vom 6-Lochrührer in turbulenter Strömung mit Hilfe des Schutzkolloids zu kleinen Kugeltropfen dispergiert und mit dem Initiator BPO polymerisiert. Weil PMMA in MMA löslich ist, entstanden homogene, porenfreie PMMA-Kugelperlen (Abb. 5.4), daher auch der Ausdruck Perlpolymerisation.



*Abb. 5.4. PMMA-Perlen: (a) Kugelgestalt (REM), (b) kompakte Innenstruktur (Einzelperle, in Epoxyharz eingebettet, REM).*

Das Pulver ließ sich leicht aufarbeiten. Über Nacht sedimentieren die Perlen und wurden durch Abdekantieren der wässrigen Phase abgetrennt. Das isolierte Pulver wurde zweimal mit Wasser gewaschen, 24 h bei 80 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet und dann gesiebt. Dafür wurde eine Siebmaschine (Vibro, Retsch GmbH) mit Einsätzen mit Maschenweiten 32 µm, 63 µm, 90 µm, 125 µm und 177 µm verwendet (Abb. 5.5). Die Hauptfraktionen 63-125 µm wurden beim 3D-Druck eingesetzt.

*Abb. 5.5. Siebturm Vibro (Retsch) und Siebeinsatz.*



Mit der Rezeptur aus Tab 5.1 wurde so ein PMMA-Pulver mit einer mittleren Perlengröße von  $d = 60 \mu\text{m}$  erzeugt, das dem S-Pulver sehr ähnelte (Abb. 5.6). Im Folgenden wird auch dieses nachgestellte Pulver als S-Pulver bezeichnet.

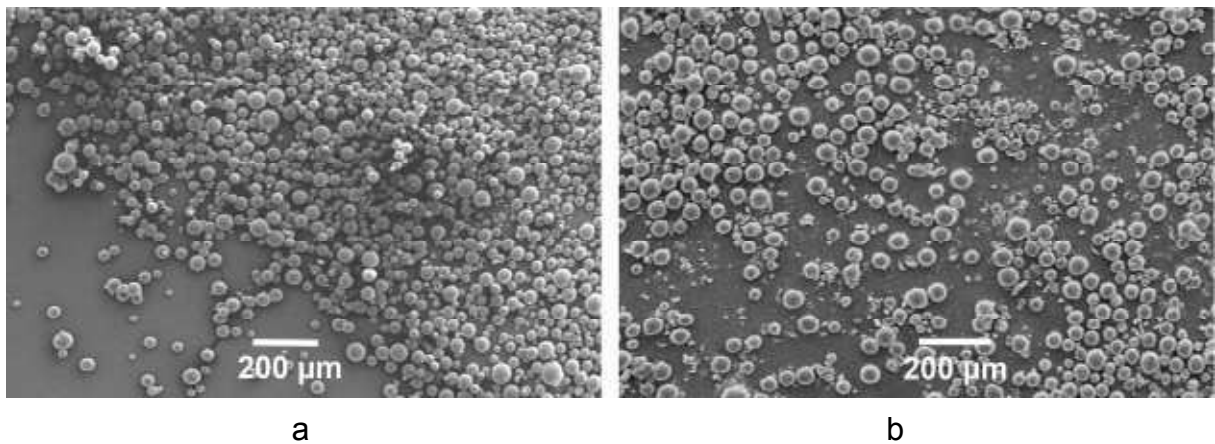


Abb. 5.6. PMMA-Suspensionspulver: (a) S-Pulver der Evonik (REM), (b) nachgestelltes Produkt (Tab. 5.1, REM).

Der Effekt der Rührgeschwindigkeit wird in Abb. 5.7 demonstriert. Schnelleres Rühren bewirkte kleinere Perlen (Abb. 5.7a,b), bei zu schnellem Rühren aggregierten die MMA-Tropfen während der Polymerisation aber (Abb. 5.7c). Viel Schutzkolloid wirkte verkleinernd (Abb. 5.8).

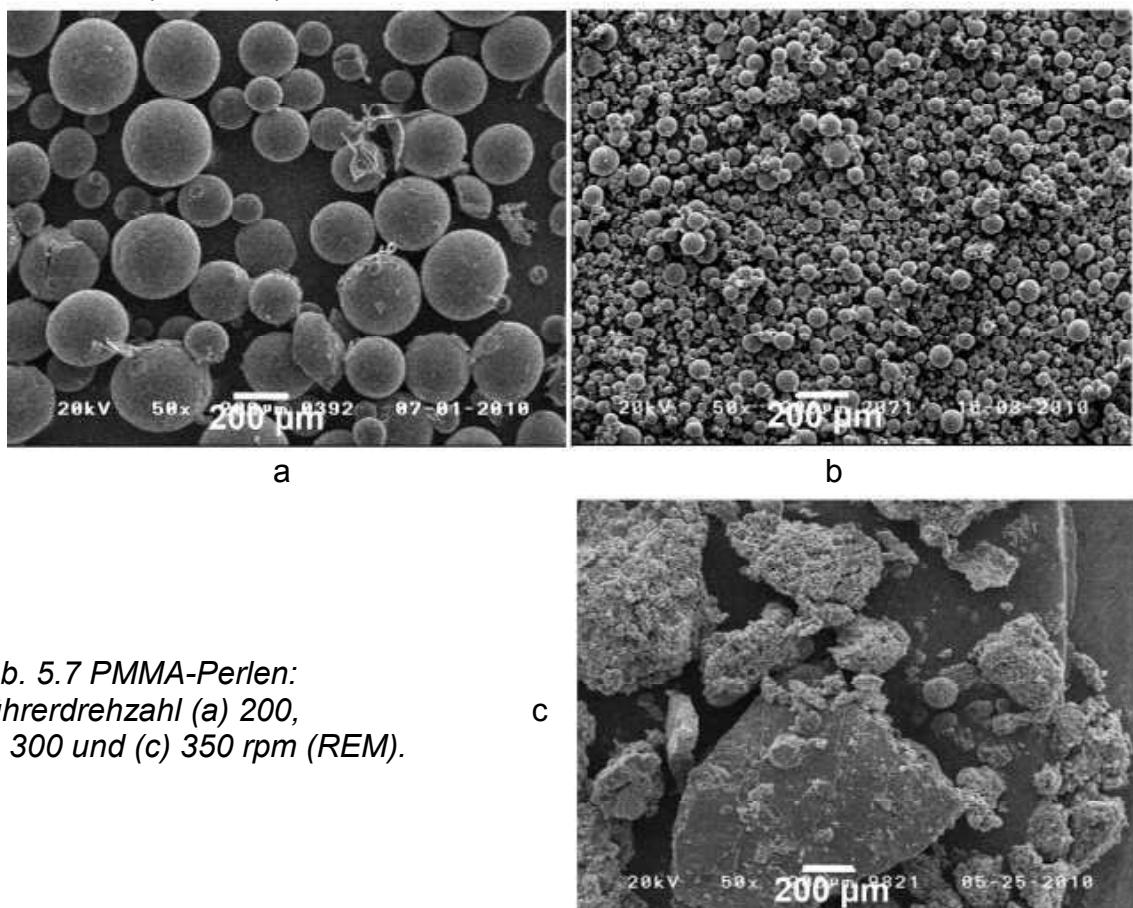


Abb. 5.7 PMMA-Perlen: Rührerdrehzahl (a) 200, (b) 300 und (c) 350 rpm (REM).



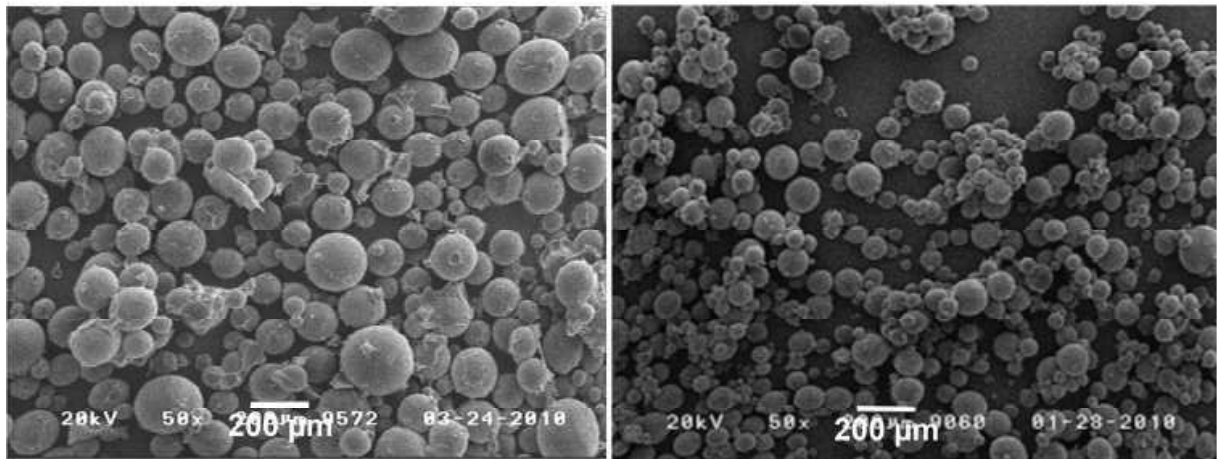


Abb. 5.8. PMMA-Perlen mit (a) 15 g/L (b) 25 g/L KL-Polymer auf 50 g MMA (REM).

## 5.2 Pulverschichten

In Abb. 5.9 ist das Rakeln einer Pulverschicht skizziert. Die Schichtdicke  $D$  soll den Korndurchmesser  $d$  um das ein- bis zweifache übertreffen. Für die Rakelfähigkeit gilt allgemein<sup>[86-88]</sup>: Kantige Körner neigen dazu, sich zu verzahnen (Abb. 5.10a). Runde Partikel fließen unter der Rakel besser, vor allem bei enger Größenverteilung. Bei breiter Verteilung können sich übergroße Superkörner (Abb. 5.10b) unter der Rakel verklemmen, und besonders kleine Körner können die Pulver verfestigen (Abb. 5.10c). Die mittlere Korngröße soll im Bereich von 30-175  $\mu\text{m}$  liegen. Noch feinere Pulver sind wegen elektrostatischer Aufladung nicht rakelbar, noch gröbere liefern Druckkörper mit zu rauen Konturen. Wünschenswert sind somit Pulver aus 30-175  $\mu\text{m}$  Kugelperlen mit enger Korngrößenverteilung, wie sie nach Kap. 5.1 erzeugt wurden.

Abb. 5.9.  
Aufziehen einer neuen  
Pulverschicht auf das  
Pulverbett.

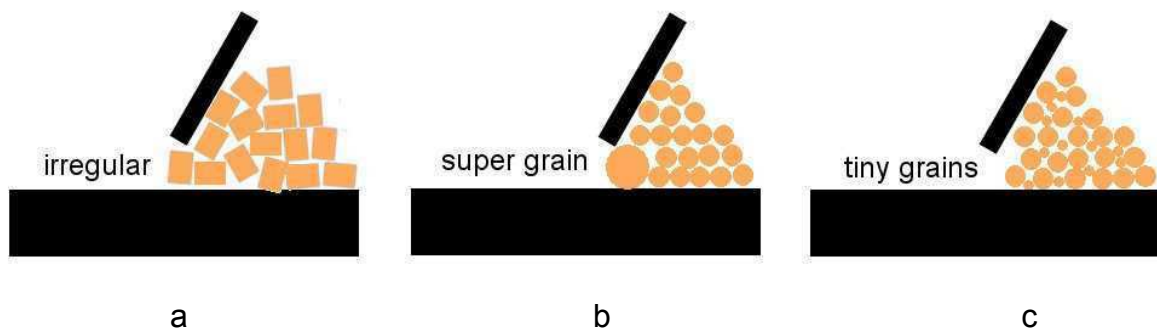
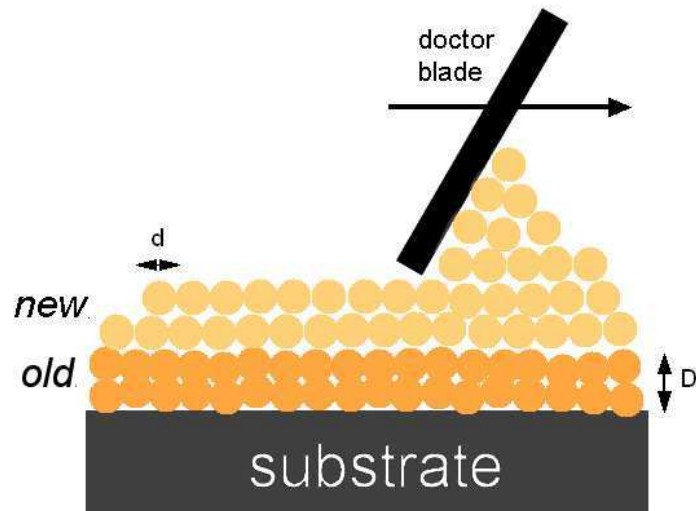


Abb. 5.10. Störungen beim Rakeln durch (a) unrunde Körner,  
(b) ein großes Korn und (c) kleine Körner.

### 5.2.1 Fließen

Kürzlich ist Pulvern wegen ihrer speziellen Eigenschaften der Rang eines eigenen Aggregatzustands der *granularen Medien* zugesprochen worden<sup>[71]</sup>. Sie liegen in Ruhe wie Festkörper, fließen auf Schrägen wie Flüssigkeiten und fliegen in Wirbelschichten wie Gase.

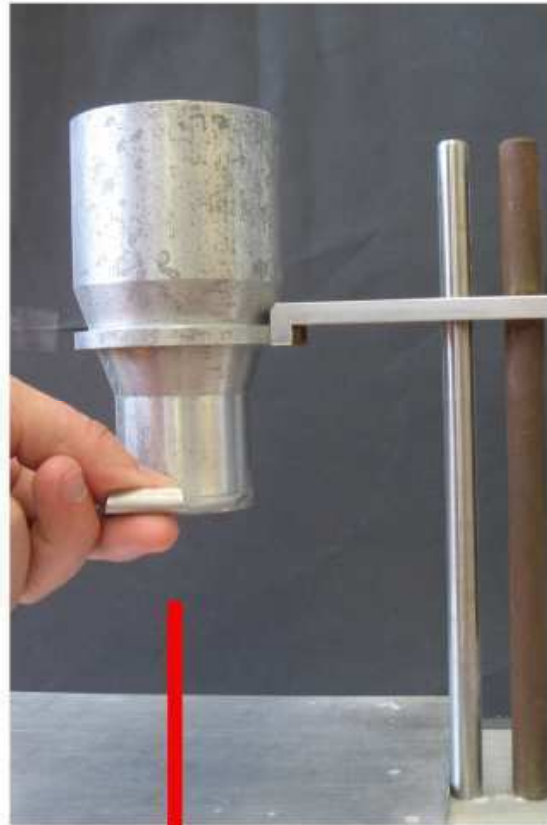
Die Fließverhalten der Pulver wurde mit der einfachen Apparatur in Abb. 5.11 charakterisiert<sup>[89,90]</sup>. Der Topf wurde mit Pulver gefüllt und gewogen. So wurden die Schüttdichte  $\rho_{pd}$  und der Volumenanteil  $\varphi_{Poly}$  des Polymers im Pulver sowie dessen Porosität  $\varphi_{pore}$  bestimmt<sup>[91]</sup>.

$$\rho_{pd} = \frac{m_{pd}}{V} \quad \varphi_{pd} = \frac{V_{Pd}}{V} = \frac{\rho_{pd}}{\rho_{Poly}} \quad \varphi_{pore} = 1 - \varphi_{pd} \quad (5.1)$$



Abb. 5.11.  
Schütt- und Fließverhalten:  
(a) Versuchsanordnung zur Bestimmung der Schüttdichte mit wegziehbarem Boden,  
(b) ausgeflossene Pulverschicht.

a



b



Wurde der Boden des Topfs in Abb. 5.11 weggezogen, floss das Pulver aus und kam am Grund in sehr flacher Häufung an, fast wie eine Flüssigkeit. In Abb. 5.12 sind die Haufenformen verschiedener Pulver abgebildet. Gut fließende Pulver bilden weit ausgespreitete Flächen. Dem kommt das S-Pulver nahe (Abb. 5.12a). Vom Sand über Kaffee bis zum Mehl nimmt die Fließfähigkeit wegen zu unrunder Gestalt oder wegen zu feiner Korngröße ab und die Haufen werden höher (Abb. 5. 12b-d).

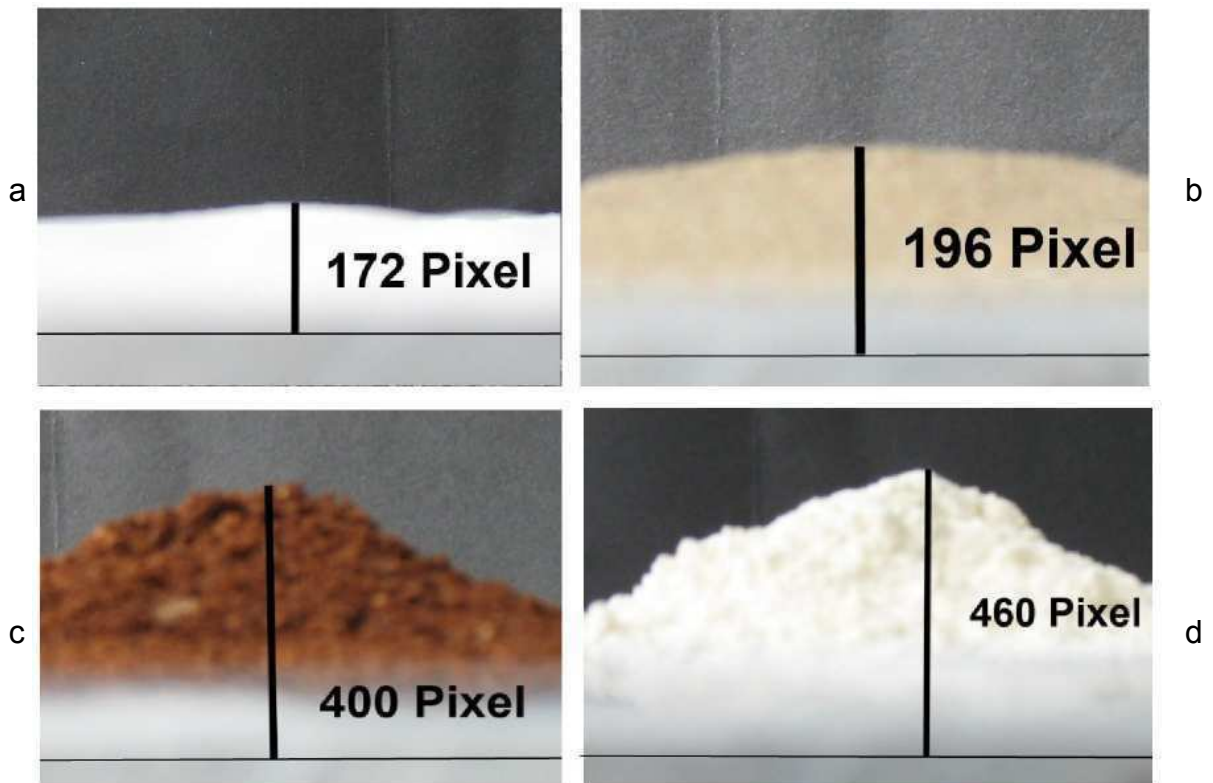


Abb. 5.12. Pulverhaufen des (a) S-Pulvers und von (b) Sand, (c), Kaffee, (d) Mehl.

### 5.2.2 Rakelschichten

Das S-Pulver empfiehlt sich für den 3D-Druck wegen seiner hohen Schüttdichte von  $\rho_{pd} = 0.65 \text{ kg/L}$ , die einer geringen Porosität  $\phi_{pore} = 36 \text{ Vol\%}$  entspricht, und wegen seines mühelosen Fließens unter der Rakel. Beides verdankt es der Kugelgestalt und der relativ engen Größenverteilung seiner Perlen.

Für den 3D-Druck sind 70-200  $\mu\text{m}$  dicke Rakelschichten günstig. Noch dünnere Schichten können nur schwer gerakelt werden, noch dickere verstärken den Stufeneffekt der Konturen. Mit dem S-Pulver gelangen dichte, ebenmäßige Rakelschichten (Abb. 5.13).



a



b

*Abb. 5.13. Rakelschicht des S-Pulvers: (a) Schicht mit links oben einer Fehlspur eines Superkorns (b) Lichtmikroskop-Aufnahme der dichten Packung.*

## 5.3 Auflösen

Die Zeit, die die Tinte braucht, um die Körner des Pulverbetts aufzulösen, und der Mechanismus des Auflösens spielten in dieser Arbeit eine zentrale Rolle.

### 5.3.1 Mechanismen

Prinzipiell kann man die drei in Abb. 5.14 gezeigten Fälle des Eindringens von Lösemittel (Phase II) in eine andere Phase (I) unterscheiden<sup>[92-95]</sup>. Die beiden Phasen I und II sind anfänglich klar voneinander getrennt. Die Phase II ist stets ein Lösemittel, das in die Phase I eindringt.

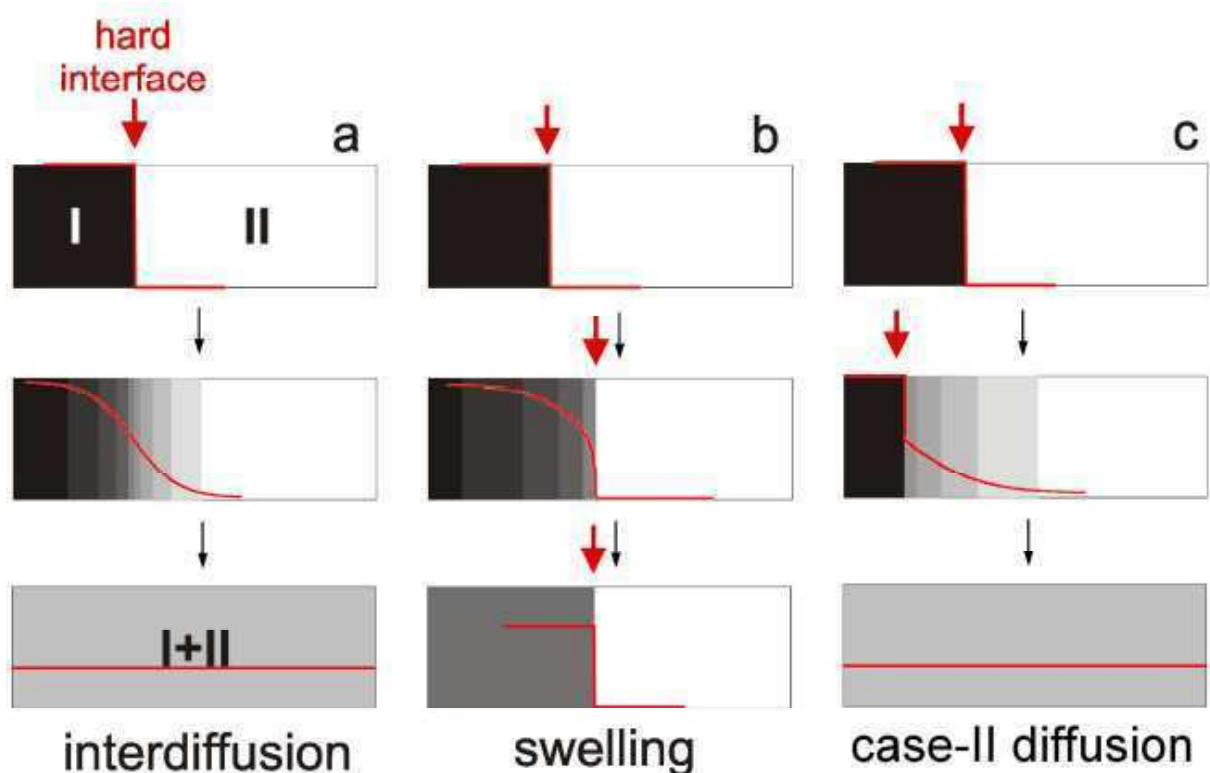


Abb. 5.14. Eindringen eines Lösemittels (Phase II) in eine Phase I im Anfangs-, einem Zwischen- und dem Endzustand:  
(a) Interdiffusion, (b) Quellen, (c) case-II-Diffusion, rote Pfeile: harte Grenzflächen.

---

### Interdiffusion, Abb. 5.14a:

Die Phase I ist ebenfalls wie das Lösemittel II flüssig. Die Grenzfläche wird durch Interdiffusion aufgeweicht, wobei sich die Moleküle nach Einstein-Smoluchowski bewegen<sup>[96-98]</sup>:

$$\langle x^2 \rangle = 2D_{\text{Diff}} t \quad (5.2)$$

Es werden gleiche Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Diff}}$  angenommen und die Grenzfläche verändert sich nach dem zweiten Gesetz von Fick:

$$\frac{dc}{dt} = D_{\text{Diff}} \frac{d^2c}{dx^2} \quad (5.3)$$

Daraus ergibt sich die in Abb. 5.14a gezeichnete symmetrische Gauß-Profilkurve. Am Ende führt die Interdiffusion zu einem homogenen I+II-Gemisch.

### Quellen, Abb. 5.14b:

Beim Quellen elastomerer Polymere findet Diffusion nur in eine Richtung statt. Das Lösemittel dringt in das Polymernetzwerk ein, das Polymer kann aber nicht entweichen. Die Grenzfläche bleibt immer scharf, verschiebt sich aber.

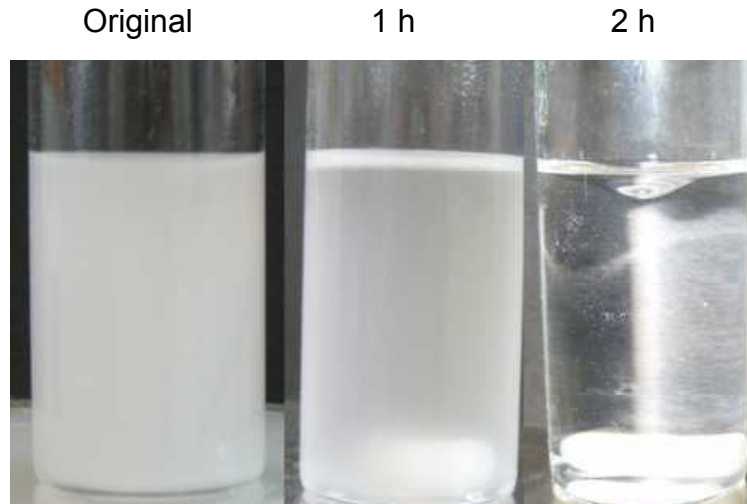
### Case-II-Diffusion, Abb. 5.14c:

Kristalline Feststoffe als Phase I verhalten sich umgekehrt wie die Elastomernetzwerke. Die Diffusion ist auch einseitig, findet allerdings in der Lösemittelphase II statt. Der Feststoff wird Schicht für Schicht aufgelöst, vom Lösemittel regelrecht abgeschält. Das Lösemittel bricht die kristalline Oberfläche erst auf, wobei oberflächennah eine konzentrierte Lösung entsteht. Aus dieser wandert der gelöste Feststoff dann diffusiv in das Lösemittel ab. Die Grenzfläche Feststoff-Lösemittel bleibt dabei stets scharf. So lösen sich zum Beispiel kristalline Feststoffe wie Zucker oder Kochsalz auf, von festen Polymeren ist dieses Verhalten ebenfalls bekannt<sup>[99-101]</sup>.

---

### 5.3.2 Auflösen des Pulvers

Das S-Pulver löste sich in MMA nach 2 h (Abb. 5.15) und in BzMA sogar erst nach 5 h vollständig auf.



*Abb. 5.15. Auflösen des S-Pulvers in MMA.*

Im Lichtmikroskop (Olympus BX50 mit einer Olympus XC50 Kamera) wurde das Auflösen von Perlen unter einem MMA-Tropfen verfolgt (Abb. 5.16). Die Perlen verkleinerten sich zeitlinear (Abb. 5.16), wobei sie gemäß dem case-II-Mechanismus in Abb. 5.14c immer scharfkantig blieben.

In einer begleitenden Diplomarbeit<sup>[95]</sup>, in der das Pulverpolymer variiert wurde, wurde nachgewiesen, dass dieses für einen homogenen 3D-Druck viel zu langsame Auflösen der Perlen extrem beschleunigt werden konnte, indem diese aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA) hergestellt wurden. Die PBzMA-Perlen in Abb. 5.18 in MMA sind nach 1-2 min verschwunden.

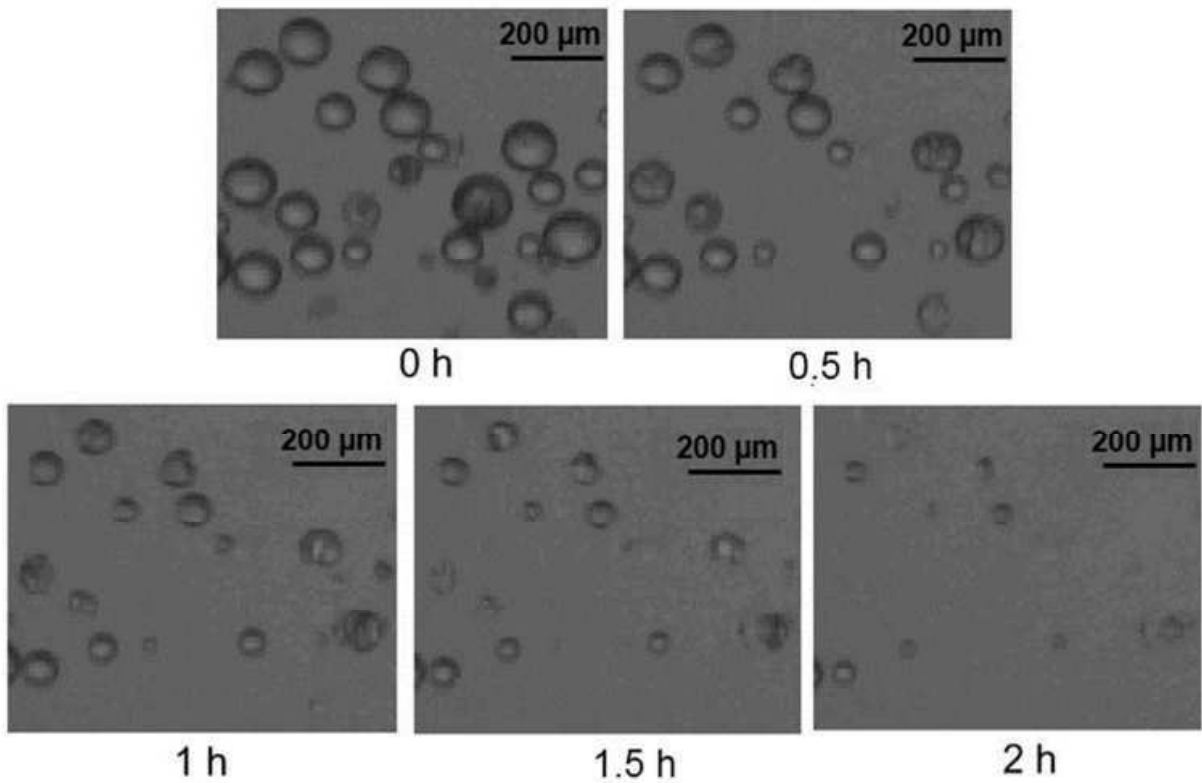
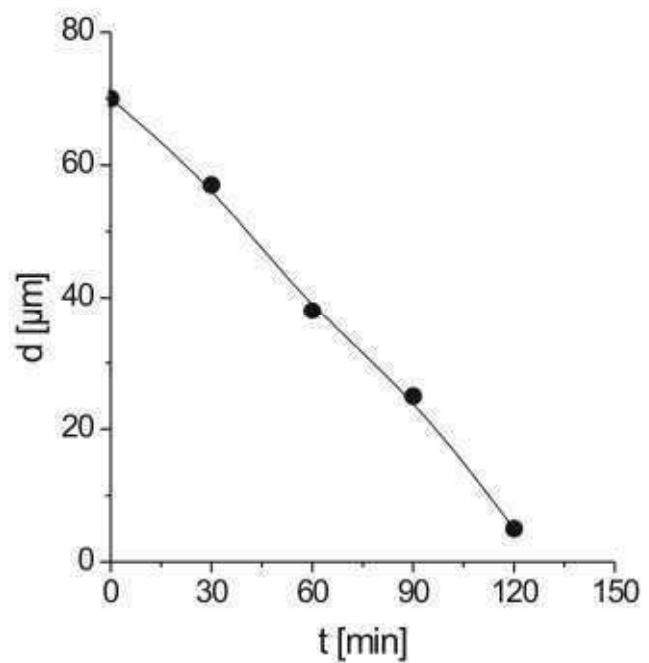


Abb. 5.16. Auflösen von PMMA S-Perlen in MMA.

Abb. 5.17. Zeitelicher Verlauf des Auflösevorgangs von PMMA-S-Perlen in MMA.



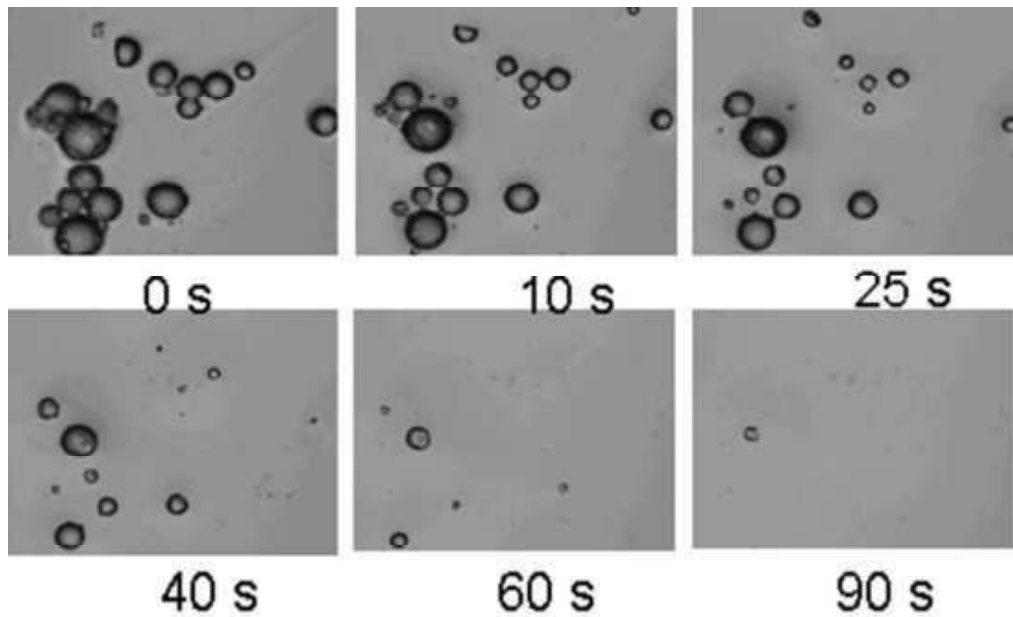


Abb. 5.18. Auflöseverhalten einer PBzMA-Perle in MMA.

Wie Abb. 5.19 zeigt, sanken die Lösezeiten  $t_{1/2}$  von Polymethacrylaten mit ihren Glastemperaturen. PMMA löst sich am langsamsten auf. Das schnellere Auflösen hat aber den Preis, dass 3D-Druckkörper aus ihnen weniger thermostabil waren als solche aus PMMA. Deshalb wurden diese Polymere in dieser Arbeit nicht weiter beachtet<sup>[95]</sup>.

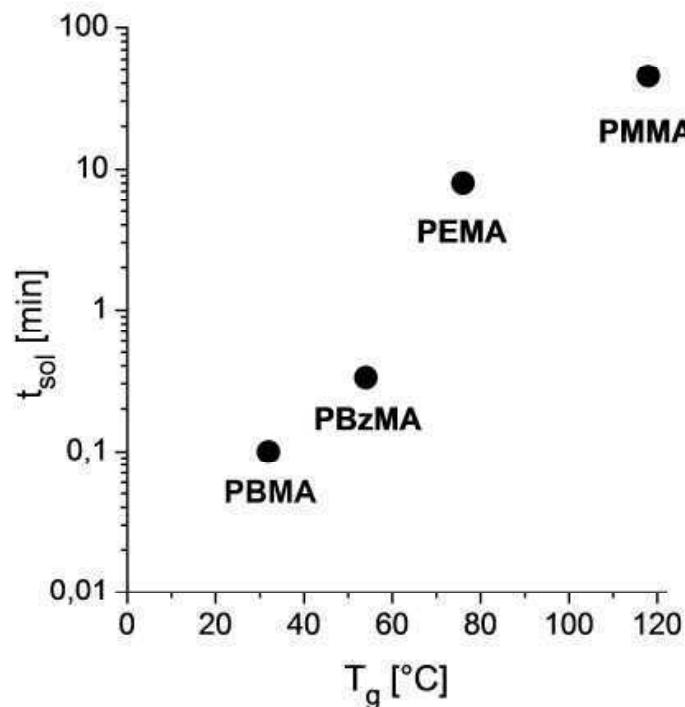


Abb. 5.19. Lösezeiten  $t_{sol}$  verschiedener Polymethacrylate in MMA als Funktion der Glas temperatur  $T_g$ .



## 5.4 Drucktests

Drucktests wurden mit dem in Abb. 2.1 gezeigten Einzeldüsenteststand durchgeführt. Mit der BzMA-Tinte wurde in 200  $\mu\text{m}$  dicke Rakelschichten gedruckt. Hergestellt wurden 10 mm Einzelstriche und mehrschichtige 10 x 5 x 1 mm Quaderkörper. Die Tinte war in diesen Objekten direkt nach dem Druck noch nicht polymerisiert. Sie wurde erst nachträglich auspolymerisiert.

In Abb. 5.20 ist der Druckablauf dargestellt. Für einen Einzelstrich wurde die Tinte in x-Richtung mit Tropfen der Größe  $d \cong 90 \mu\text{m}$  entsprechend dem Volumen  $V_{\text{ink}} \cong 400 \text{ pL}$  getropft, und zwar mit einer Tropffrequenz von  $75 < f_{\text{ink}} < 250/\text{s}$  bei einer Schrittgeschwindigkeit (dem Vorschub des Druckkopfs) von  $1 < R_{\text{print}} < 3 \text{ mm/s}$ .

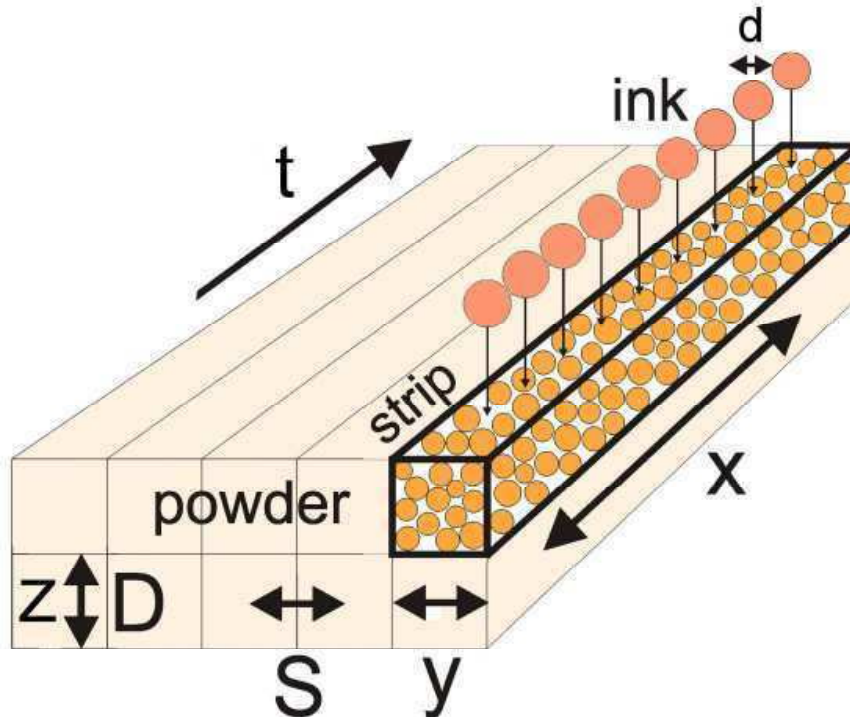


Abb. 5.20. Druckkörper mit seinen geometrischen Parametern.

Das Volumen der Tinte und ihres Polymers pro Strichstrecke ergeben sich zu:

$$\frac{V_{ink}}{x} = \frac{f_{ink} V_{drop}}{R_{pr\ int}} \rightarrow \frac{V_{polyink}}{x} = \frac{\rho_{BzMA}}{\rho_{PBzMA}} \frac{V_{ink}}{x} \quad (5.4)$$

Die Sollbreite  $y$  eines Einzelstrichs entspricht ungefähr dem Tropfendurchmesser  $d$ . Die Striche wurden aber meist nicht auf direkten Kontakt gesetzt, sondern etwas weiter auseinander auf  $100 < S < 250 \mu\text{m}$ , weil mit Zerlaufen der Tinte zu rechnen war. Die Tinte traf somit im Einzelstrich das Volumen

$$\frac{V_{strip}}{x} = SD \quad (5.5)$$

Dieses ist nach Gl. 5.1 vor dem Druck gefüllt mit dem Pulver- und Porenvolumen:

$$V_{pd} = \varphi_{pd} V_{strip} \quad V_{pore} = (1 - \varphi_{pd}) V_{strip} \quad (5.6)$$

Im Idealfall füllt die Tinte genau das Porenvolumen:

$$\frac{V_{ink}^{ideal}}{V_{strip}} = \frac{V_{pore}}{V_{strip}} = \frac{f_{ink} V_{drop}}{R_{pr\ int} SD} = (1 - \varphi_{pd}) \quad (5.7)$$

In Realfällen wird oft nur ein Teil der Poren gefüllt, so dass der Druckkörper eine Restporosität  $\varphi_{pr\ int}$  behält:

$$\varphi_{pr\ int} = 1 - \frac{V_{ink} + V_{pd}}{V_{strip}} = 1 - \left( \frac{f_{ink} V_{drop}}{R_{pr\ int} SD} + \varphi_{pd} \right) \quad (5.8)$$

Der Füllgrad der Tinte ist definiert durch:

$$F_{ink} = \frac{V_{ink}}{V_{ink}^{ideal}} = \frac{f_{ink} V_{drop}}{R_{pr\ int} (1 - \varphi_{pd}) SD} \quad (5.9)$$

### 5.4.1 Druckstriche

Ein mit der BzMA-Tinte und S-Pulver gedruckter Strich wird in Abb. 5.21 gezeigt. Vollständiger Füllgrad  $F_{\text{ink}} = 1$  (Gl. 5.9) wurde mit der Schüttdichte  $\rho_P = 0.65 \text{ kg/L}$  und  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$  über die Tropffrequenz von  $R_{\text{print}} = 3 \text{ mm/s}$  eingestellt.

Erwartungsgemäß war der Strich intern nicht homogen. Der Druck von 10 mm dauerte nur wenige Sekunden, viel kürzer als die Lösezeit der PMMA-Perlen von 5 h (Abb. 5.16). Die praktisch unveränderten S-Perlen sind deutlich zu sehen, vor allem in der Vergrößerung in Abb. 5.21c. Unerwartet war aber, dass der Strich die Vorgaben nicht einhielt, nach denen er hätte gerade, kompakt und ungefähr  $100 \mu\text{m}$  breit sein sollen. All dies trifft in Abb. 5.21 nicht zu. Er ist nur ungefähr gerade und zeigt unregelmäßige Kanten. Zudem war er mit  $400 \mu\text{m}$  viel zu breit und somit, wie Abb. 5.22 verdeutlicht, verflacht. Die Tinte war offenbar im Pulver zerlaufen. Vor allem aber war er nicht kohärent. Das Tintenpolymer hätte in Abb. 5.21c alle Zwischenräume füllen müssen. Der Strich ist aber porös. Offenbar wurde die Tinte nur unvollständig polymerisiert und hatte sich zum großen Teil verflüchtigt.

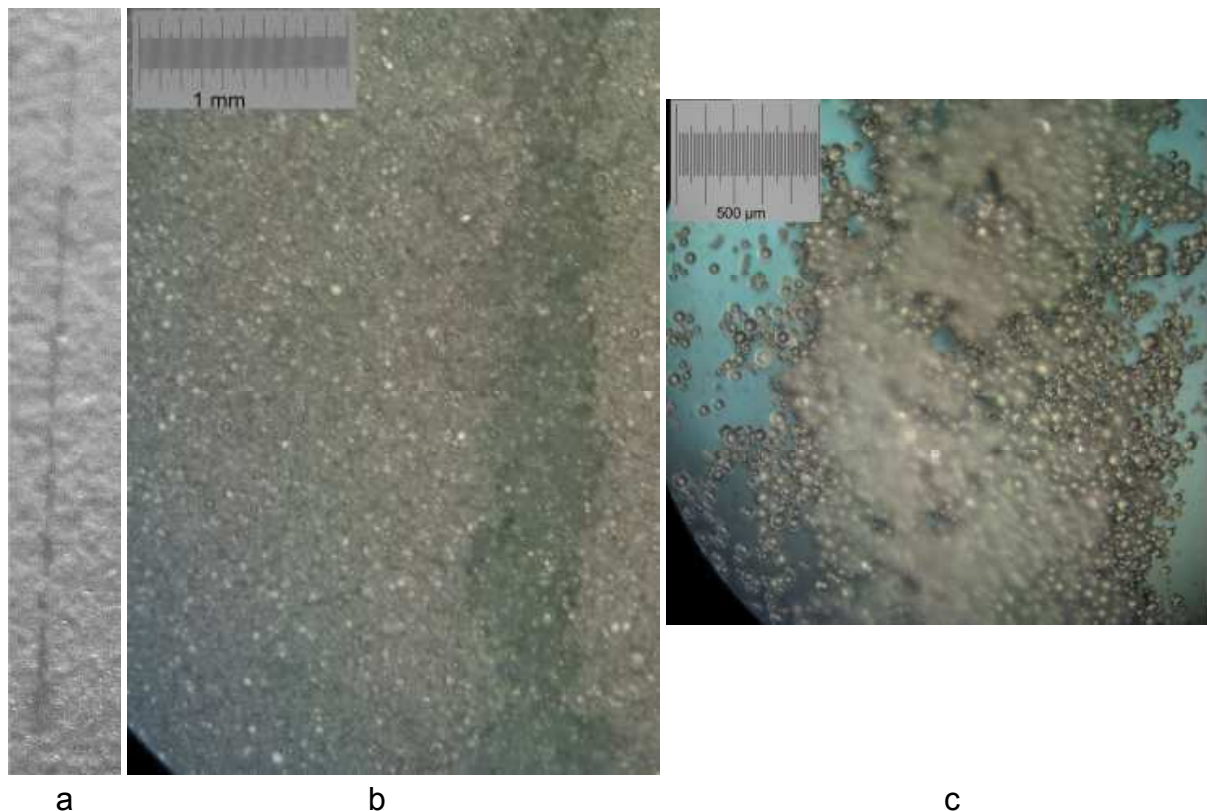


Abb. 5.21. PBzMA-Druckstrich im S-Pulverbett: (a) Foto, (b), LM-Aufnahme, (c) nach Absaugen des freien Pulvers ( $D = 200 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400 \text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 75 / \text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3 \text{ mm/s}$ ).

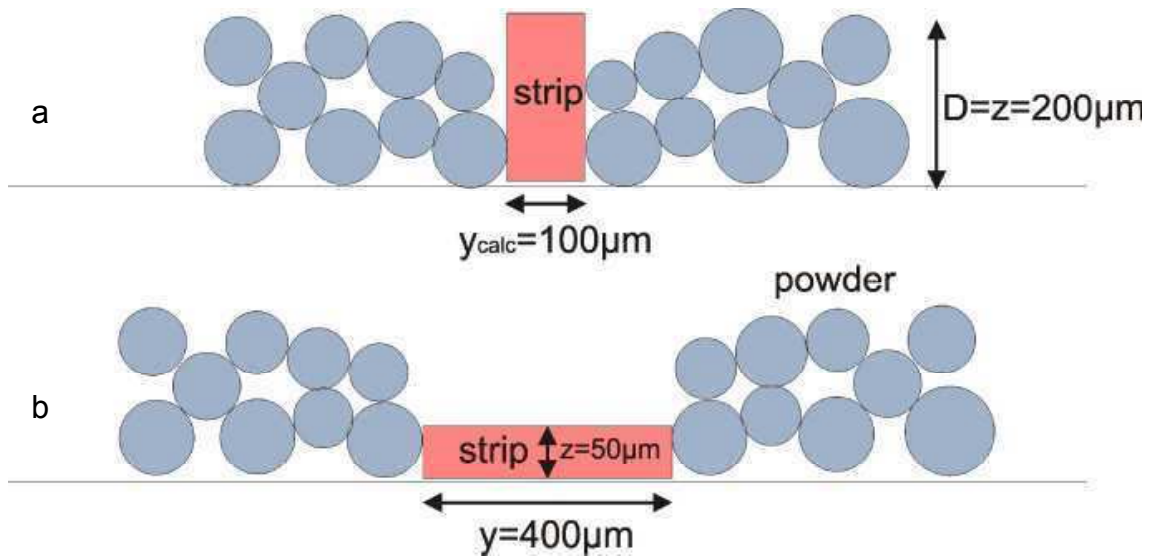


Abb. 5.22. Querschnitt des Striches aus Abb. 5.21: (a) ideal und (b) real.

Dies dokumentiert das in Kap. 1.3 schon angesprochene Grundproblem des S-Pulvers: Der Initiator BPO, der beim Druck mit DMT zusammen die Tintenpolymerisation betreiben soll, ist in zu geringer Konzentration verfügbar.

Beim Druck des Strichs in Abb. 5.21 wurde nach der gängigen Methode mit dem Rest-BPO polymerisiert, das die S-Perlen noch aus der Suspensionspolymerisation enthielten. Dieses unzureichende Angebot an BPO verlangsamte die Tintenpolymerisation extrem.

Testweise wurde die Suspensionspolymerisation auch mit dem Initiator BCHPC (Abb. 3.1) und BPO bei 50 °C durchgeführt, wo das aktivere BCHPC als Starter wirkte, wogegen fast das ganze BPO intakt blieb. Das so modifizierte S-Pulver enthielt somit ausreichend BPO. Dennoch lieferte es Druckstriche, die nur wenig kompakter waren als der in Abb. 5.21.

Das prinzipielle, schon genannte Problem des S-Pulvers ist, dass die Tinte und damit das DMT nicht an das BPO in den Perlen herankommt, weil diese kaum aufgequollen werden.

Nur mit einem selektiven Einbau des BPO in die Oberfläche der S-Perlen ließe sich dieses Defizit beheben. Einschlägige Versuche gelangen in dieser Arbeit aber nicht.

---

## 5.4.2 Druckkörper

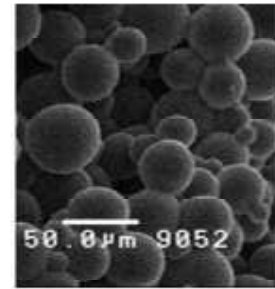
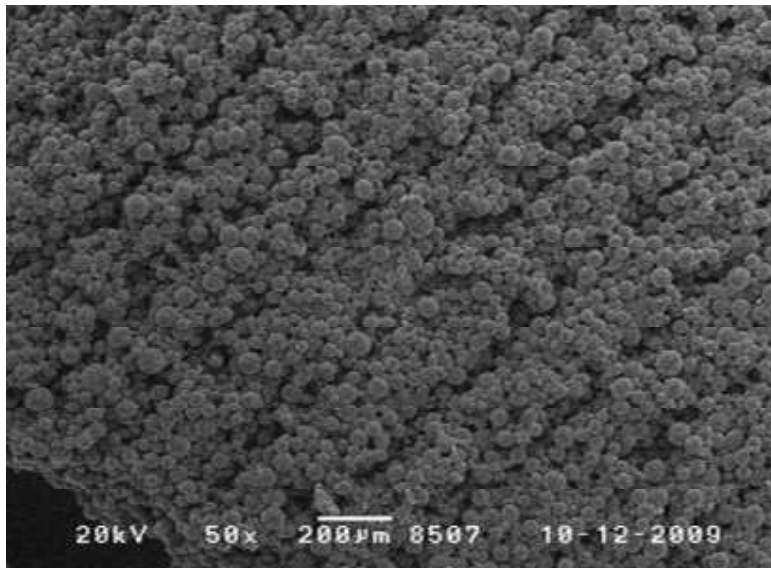
Mit dem in Abb. 5.20 genannten Druckprotokoll wurde der Quader in Abb. 5.23 gedruckt, der aus fünf Einzelschichten mit 40 Druckstrichen besteht. Auch dieser Körper wurde mit dem im Pulver enthaltenen Rest-BPO und DMT in der Tinte auspolymerisiert. Die Oberfläche des Körpers ist sichtlich inhomogen. Seine Strichstruktur ist deutlich erkennbar und seine Flächen und Kanten sind sehr rau.



*Abb. 5.23. Gedruckter Quader.*

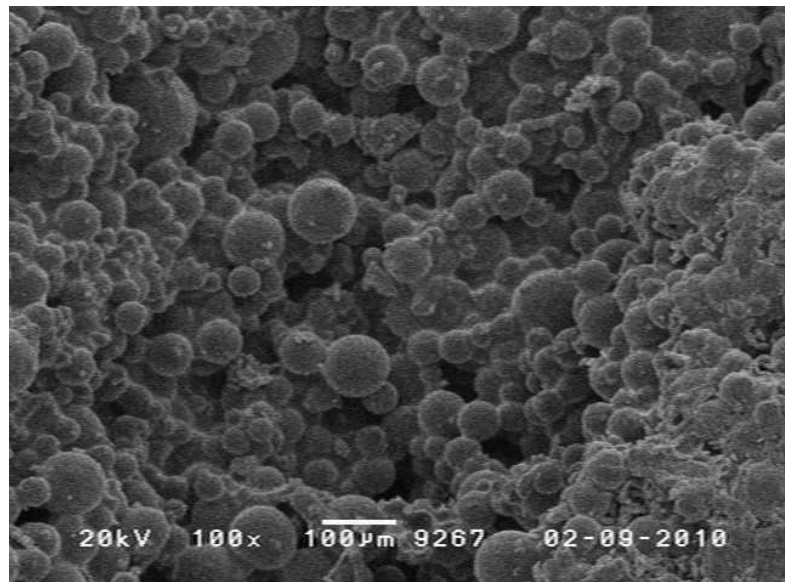
Die REM-Aufnahme in Abb. 5.24 demonstriert diese Rauigkeit und lässt zudem die Strichstruktur erkennen. Die Strichstruktur ist irrelevant. Sie ist nur der einfachen Drucktechnik mit dem Teststand in Abb. 2.1 geschuldet. In der Praxis, wo flächig arbeitende Drucker eingesetzt werden, hätte sie nicht existiert. Relevant ist aber die unruhige Struktur in den Einzelstrichen, die wie beim Strich in Abb. 5.21 unvollständige Polymerisation der Tinte anzeigt. Die Oberfläche eines industriell gedruckten Körpers in Abb. 5.25 ist ähnlich rau. Die Porosität setzt sich im Innern des Druckkörpers fort, wie der Durchschnitt in Abb. 5.26 beweist.

Wegen dieses Problems der Polymerisation kann das S-Pulver somit bisher nicht mit viel Tinte bedruckt werden. Deswegen sollte es durch schneller auflösbare Pulver ersetzt werden.

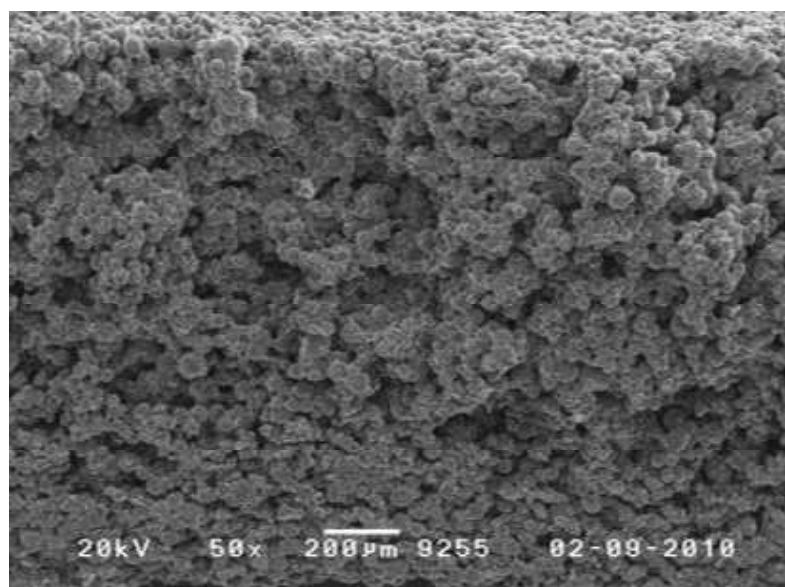


*Abb. 5.24. Aufsicht auf den Druckkörper aus Abb. 5.23 (REM).*

*Abb. 5.25. Aufsicht auf einen industriell gedruckten Körper (REM).*



*Abb. 5.26. Durchschnitt durch den Körper in Abb. 5.23 (REM).*





## 6 E-Pulver

Da kleinere Partikel schneller aufgelöst werden als größere, wurde ein Pulver auf der Basis von Nanoperlen im Größenbereich 300 nm konzipiert, die in der Emulsionspolymerisation entstehen, weshalb es im Folgenden als E-Pulver bezeichnet wird. Die Nanoperlen wurden mit der Kernschalearchitektur in Abb. 6.1a ausgestattet. Der Kern und die Schale bestanden beide aus PMMA, die Schale enthielt aber zudem BPO, das beim 3D-Druck zusammen mit dem Aktivator DMT als Initiator dienen sollte (Abb. 6.1b). Damit dieses BPO die Synthese der Perlen überstand, musste bei tiefen Temperaturen polymerisiert werden, bei denen BPO noch nicht zerfällt.

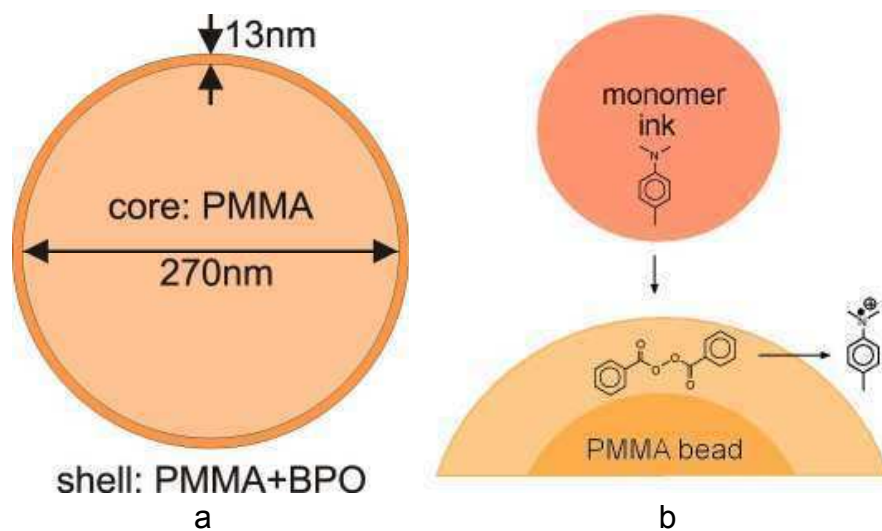


Abb. 6.1. PMMA-Nanoperlen des E-Pulvers mit BPO in der Schale.

Wegen der extremen elektrostatischen Aufladung dieser winzigen Perlen können keine Rakelschichten aus den Einzelpartikeln hergestellt werden. Vielmehr war mit Aggregaten zu rechnen. Im Folgenden werden daher diese Aggregatkörner beschrieben.

### 6.1 Synthese und Pulverpräparation

Die Perlen nach Abb. 6.1 wurden in Wasser synthetisiert. Aus den getrockneten Pulvern aus der Synthese wurde dann das Pulver für den 3D-Druck hergestellt.

### 6.1.1 Synthese

Die Emulsionspolymerisation wurde bei 70 °C in einem 1L-Doppelwandreaktor durchgeführt. Die Vorschrift ist in Tab. 6.1 angegeben<sup>[102-104]</sup>. Die Polymerisation wurde mit Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) und Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) gestartet, als Emulgatoren fungierten Natriumdodecylsulfat (SDS) und Dowfax 2A1. Erst wurden Keimpartikel hergestellt, die dann in zwei Stufen im kontinuierlichen Dosierverfahren vergrößert wurden. Die Endgröße der Partikel lag im Bereich von 250-300 nm. In der letzten Stufe wurde BPO zugefügt. Diese Stufe wurde bei 50 °C gefahren, um das BPO stabil zu halten. Dabei wurde auch Methacrylsäure (MAA) als anionischer Emulsionsstabilisator mit einpolymerisiert.

*Tab. 6.1. Standardansatz der Emulsionspolymerisation für das E-Pulver.*

Keim-Stufe (70 °C)	
200 g Wasser	wässrige Initiator-Lösung:
0.05 g SDS	0.1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
6.3 g MMA	0.05 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
20 min Reaktion bei 70 °C	20 min Nachrühren
Monomeremulsion 1 (70 °C)	Monomeremulsion 2 (50 °C)
Zutropfen mit 2 mL/min	Zutropfen mit 0.4 mL/min
250 g Wasser	50 g Wasser
0.31 g SDS	0.1 g SDS
0.30 g Dowfax 2A1	34.65 g MMA
235 g MMA	0.35 g MAA
	0.7 g BPO
30 min Nachrühren	

Nach jeder Synthesestufe wurden zur Kontrolle mit dynamische Lichtstreuung (DLS, NanophoxTM, Sympatec GmbH) der Perlendurchmesser ermittelt. Die Messkurven in Abb. 6.2a zeigen das stetige Wachstum an. Die REM-Aufnahme in Abb. 6.2b bestätigt die Endgröße der Perlen und ihre charakteristische Kugelgestalt.



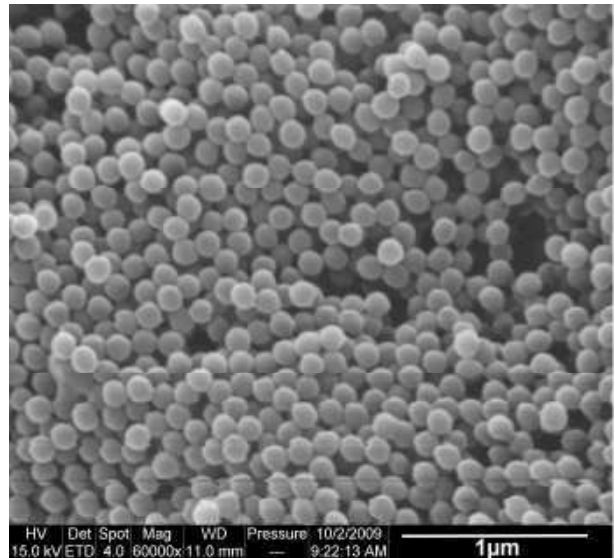
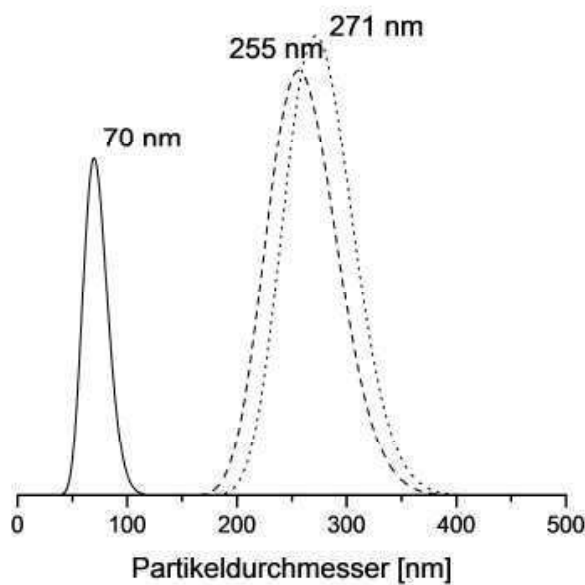


Abb. 6.2. Perlen für das E-Pulver: (a) DLS-Kurven nach jeder Synthesestufe, (b) REM-Aufnahme des PMMA-Endprodukts.

### 6.1.2 Pulverpräparation

Die Synthesedispersion wurde in einen fünffachen Überschuss einer wässrigen Lösung des kationischen Emulgators Dodecyl-(trimethyl)ammoniumchlorid (DTMA) und des Antistatikums Catafor F getropft (Abb. 6.3), um das anionisch geladene Polymer zu fällen.

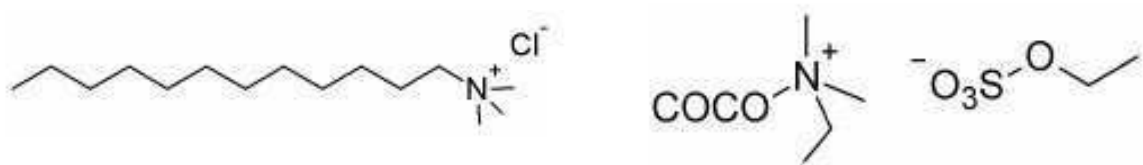
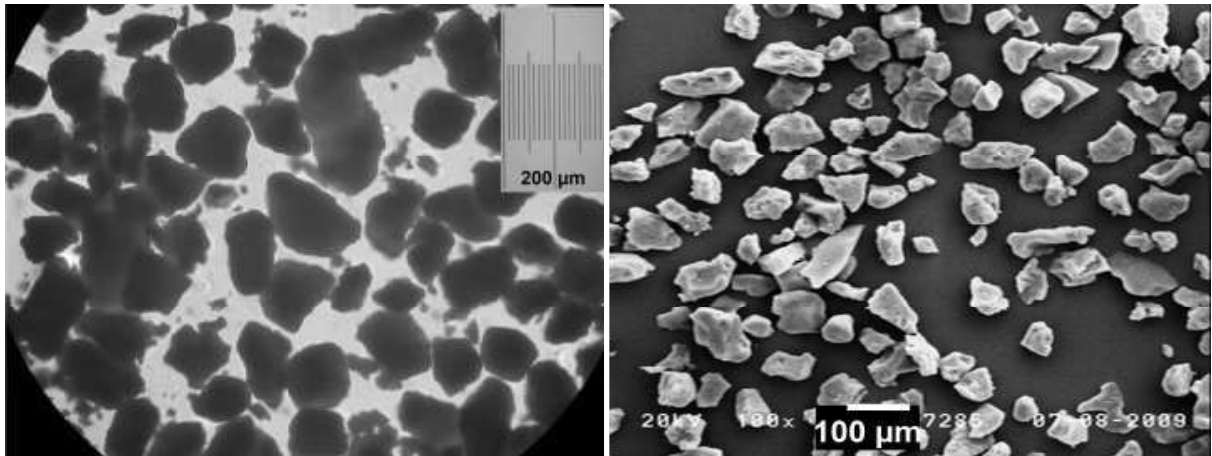


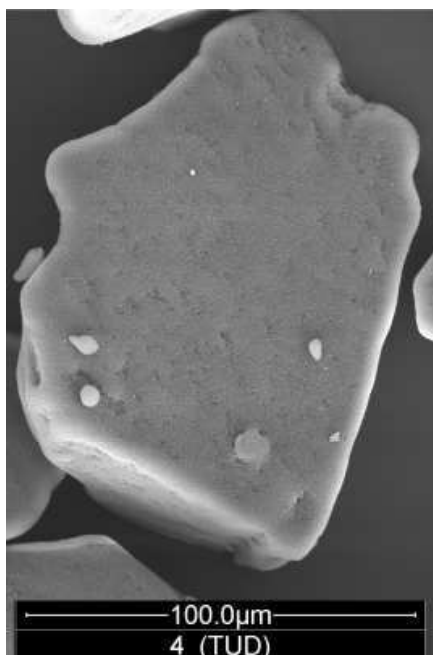
Abb. 6.3. Kationischer Emulgator DTMA und Catafor F.

In Abb. 6.4 sind die resultierenden Aggregatkörner abgebildet. Die Körner sind un-  
rund gestaltet und ihre Größe breit verteilt.

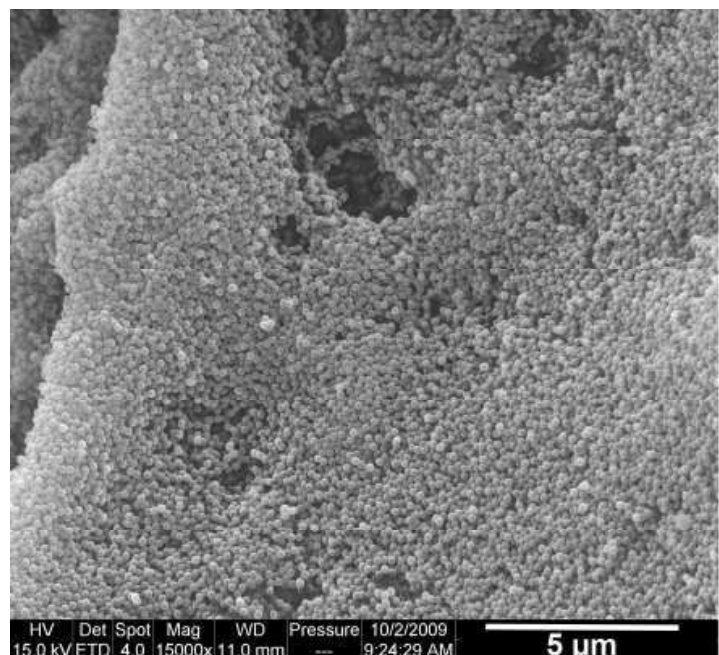


a

b



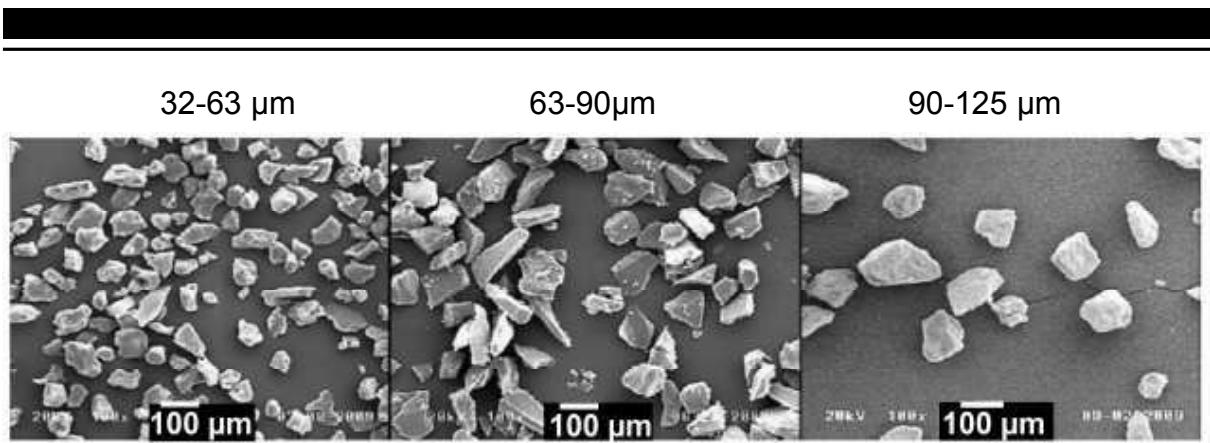
c



d

Abb. 6.4. E-Körner: (a) LM-, (b) REM-Aufnahme, (c) Einzelkorn, (d) Nanostruktur des Kornes.

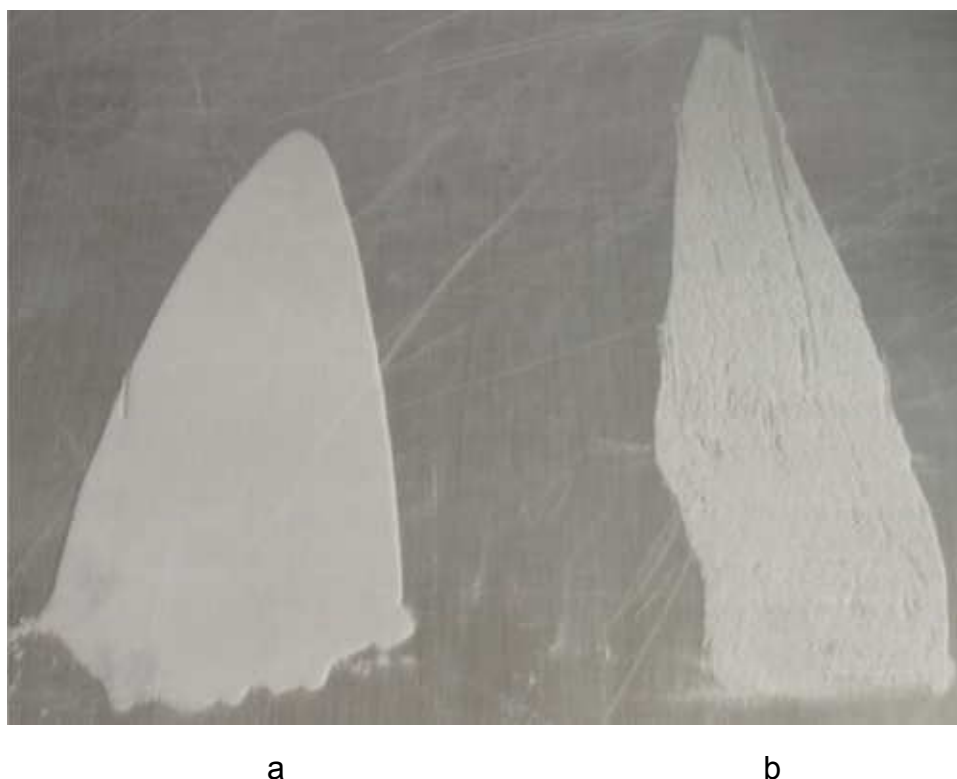
Der Fällkuchen wurde abfiltriert und schonend über Nacht bei 40°C getrocknet, um das eingebaute BPO nicht zu gefährden. Um übergroße Aggregat- und Kleinstkörner zu entfernen, wurde der getrocknete Fällkuchen fraktionierend gesiebt (Abb. 5.5). Die Siebfaktionen wurden im REM analysiert (Abb. 6.5).



*Abb. 6.5. Siebfractionen des E-Pulvers (REM).*

## 6.2 Rakelschichten

Wegen der irregulären Form seiner Körner war das Rakeln des E-Pulvers schwierig. Mit dem ungesiebt Pulver gelangen gar keine ebenmäßigen Schichten. Die Körner verhakten sich oft zu Superaggregaten, die sich unter dem Rakelspalt verklemmten, weshalb die Schicht in Abb. 6.6b von Rillen durchzogen ist,



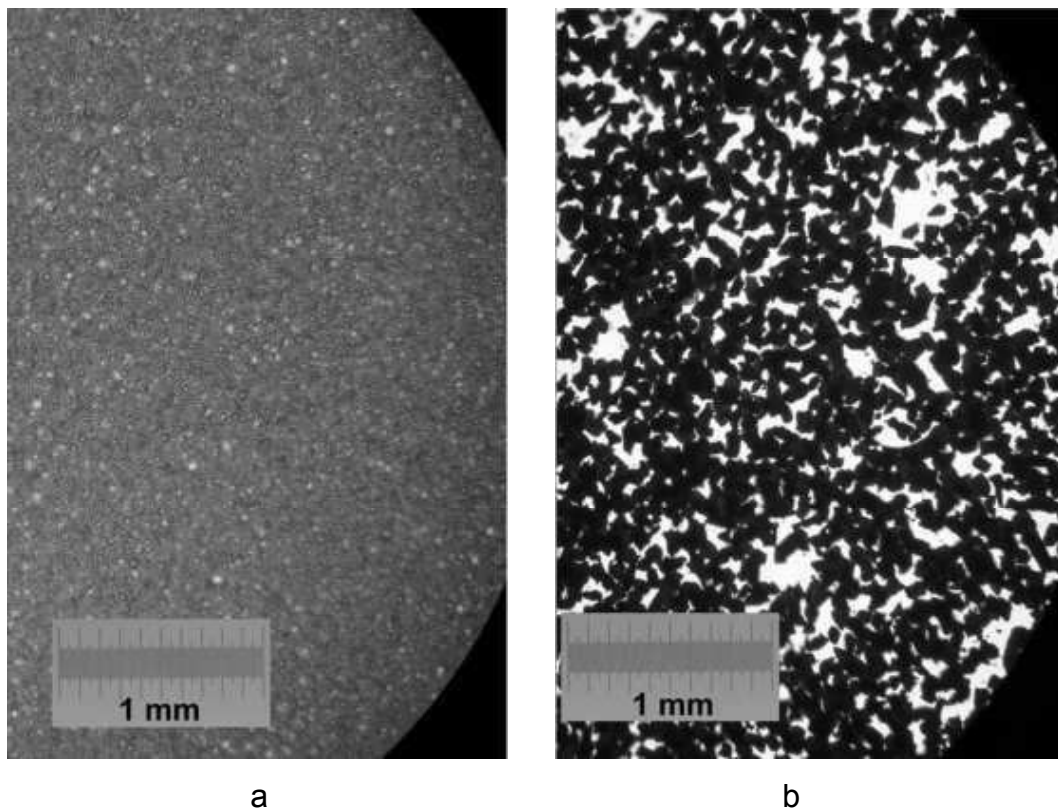
*Abb. 6.6. Rakelschichten des (a) S-Pulvers und (b) ungesiebt E-Pulver.*

Die Rakelschicht der mittleren Siebfraction des E-Pulvers in Abb. 6.7 ist immerhin ebenmäßig. Sie war aber nicht annähernd so dicht gepackt wie eine Schicht des S-

Pulvers. Die Schüttdichte lag mit  $\rho_P = 0.45 \text{ kg/L}$  weit unter der des S-Pulvers ( $\rho_P = 0.65 \text{ kg/L}$ ). Dies hatte zwei Gründe: Erstens packten sich die irregulären E-Körner nicht so dicht wie Kugelperlen. Zweitens kam bei ihnen aber auch noch die innere Porosität hinzu, also die Zwischenräume zwischen den E-Nanoperlen im Aggregatkorn.



*Abb. 6.7: Rakelschicht der 63-90  $\mu\text{m}$  Siebfraction des E-Pulvers.*



*Abb. 6.8. LM-Aufnahmen von Rakelschichten (a) des S- und (b) des E-Pulvers.*

## 6.3 Auflösen

In Abb. 6.9 wird der große Vorteil des E-Pulvers offenbar: Es löste sich in 1 min in BzMA auf und nicht wie das S-Pulver erst nach 5 h. Das Auflösen konnte auch in einer Couette-Apparatur verfolgt werden, weil die Viskosität beim Übergang vom Dispersions- in den Lösungszustand anstieg (Abb. 6.10).

### 10 Gew% Pulver in BzMA

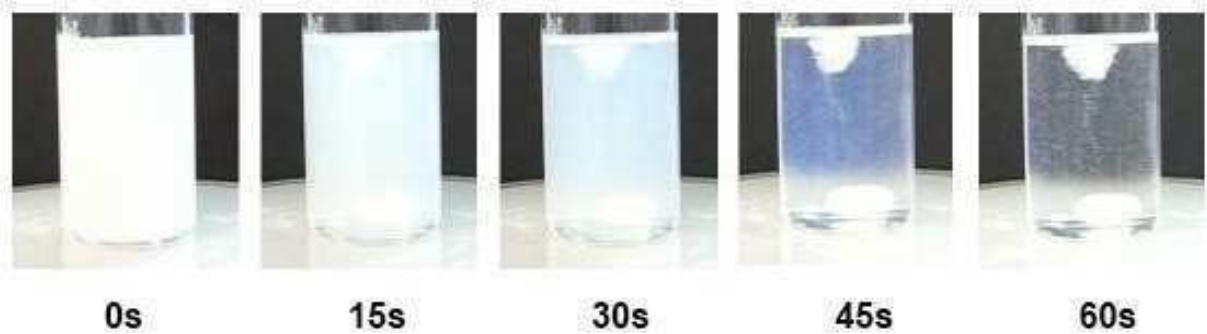


Abb. 6.9: Auflösen des E-Pulvers in BzMA.

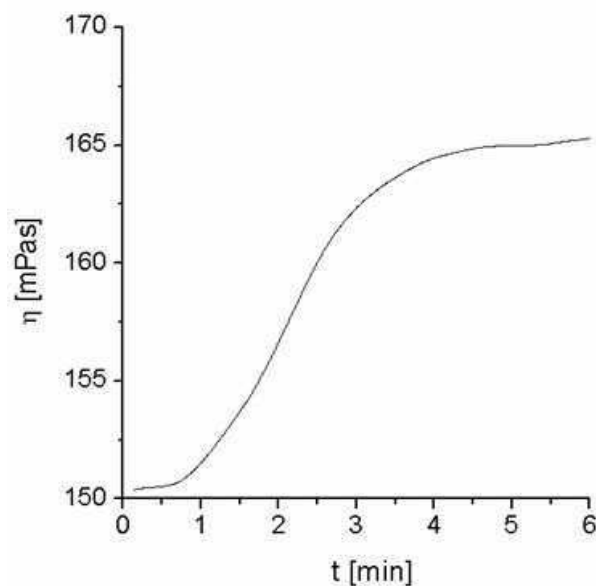
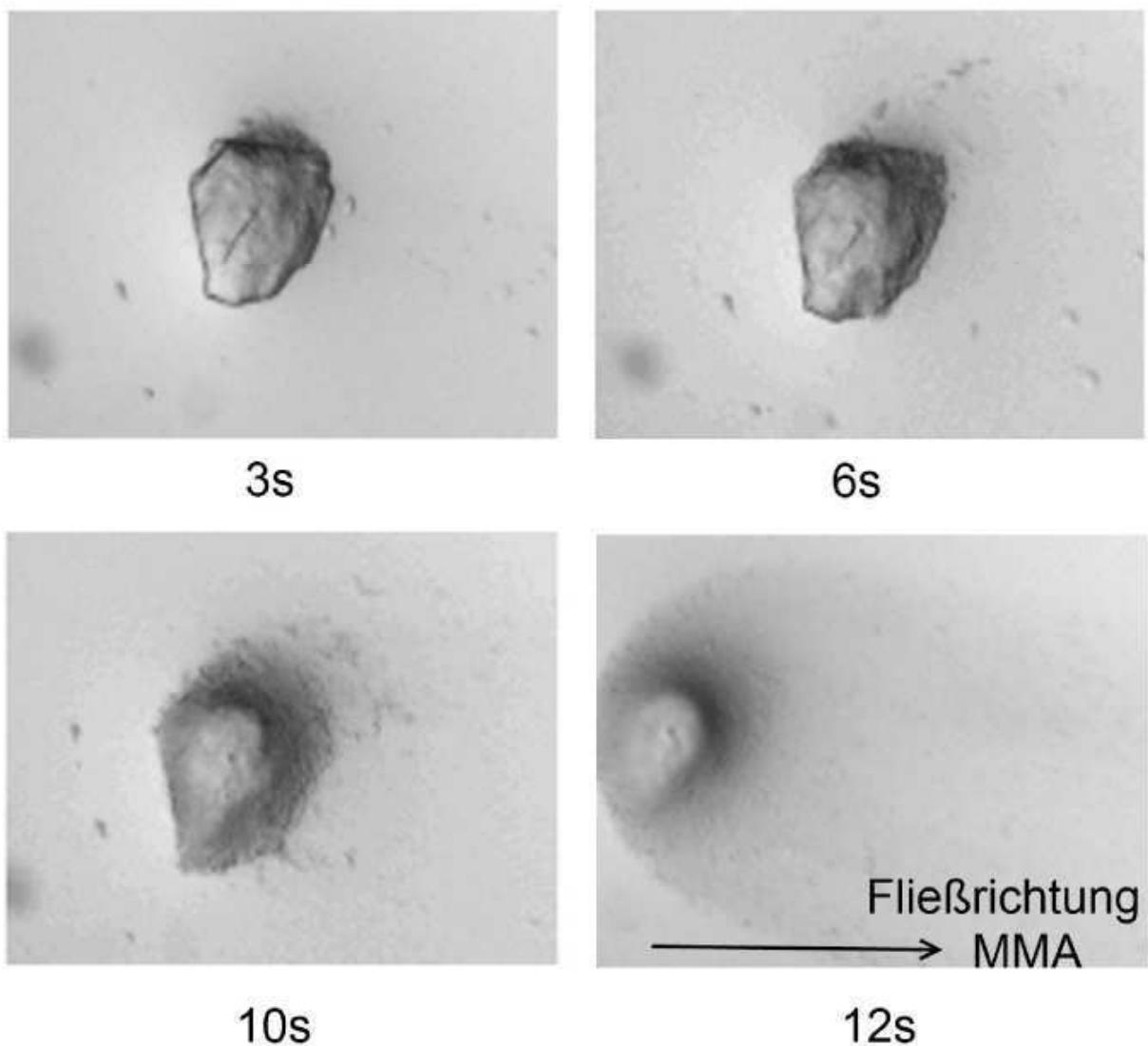


Abb. 6.10: Viskositätskurve einer Lösung des E-Pulvers in BzMA.

Unter dem Lichtmikroskop war der Mechanismus des Auflöses erkennbar. Das Einzelkorn in Abb. 6.11 wurde mit einem BzMA-Tropfen überspült. Das BzMA löste das Korn oberflächlich an, wobei die winzigen Nanoperlen des PMMA abgetrennt wurden, ohne sofort gelöst zu werden. Die Aura dieser weggespülten PMMA-Nanoperlen ist um das Korn herum deutlich erkennbar.

Diesem zweistufigen Mechanismus ist das extrem schnelle Auflösen zu verdanken: Die Tinte dringt in die Oberfläche eines E-Korns ebenso ein wie in die eines S-Korns. Beim E-Korn löst sie aber die Oberfläche nicht gänzlich auf, sondern zersprengt sie erst in ihre Nanoperlen, die sich dann später schnell ganz auflösen. Dieser Prozess setzt sich Schicht für Schicht ins Innere fort.



*Abb. 6.11: Zersprengen der Oberfläche eines E-Pulver-Korns unter einem von links nach rechts fließenden BzMA-Tropfen.*

## 6.4 BPO in der Schale

In die Schalen der E-Partikel wurde BPO eingebaut (Abb. 6.1), um dem beim S-Pulver festgestellten Problem zu entgehen (Kap. 5.4.2), dass die Polymerisation der Tinte beim 3D-Druck im Pulverbett mangels Initiator so langsam vonstatten geht, dass die Tinte sich vorzeitig verflüchtigt.

Dieses BPO war nicht chemisch an das PMMA gebunden. Deshalb war nicht bekannt, ob es wirklich vollständig in der Perlenschale verblieb. Der BPO-Gehalt der E-Perlen wurde deshalb iodometrisch titriert (Abb. 6.12)<sup>[105]</sup>. BPO wird von Iodidionen reduziert. Das dabei anfallende Iod wird anschließend mit Natriumthiosulfat titriert. Dabei entfärbt sich die gelbe Iodlösung völlig (Tab. 6.2).

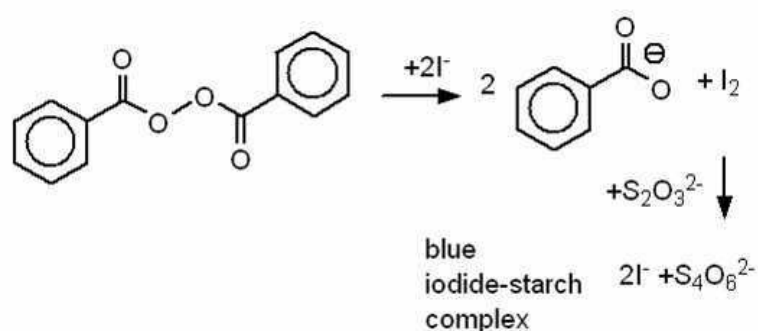


Abb. 6.12. Iodometrie zur Konzentrationsbestimmung von BPO.

BPO wird von Iodidionen reduziert. Das dabei anfallende Iod wird anschließend mit Natriumthiosulfat titriert (Abb. 6.21). Dabei entfärbt sich die gelbe Iodlösung völlig (Tab. 6.2).

Tab. 6.2. Ansatz für die Iodometrie.

E-Pulver	0.5 g
Chloroform	20 mL
Eisessig	18 mL
gesättigte KI-Lösung	3 mL
Wasser	40 mL

In Abb. 6.13 wird der detektierte BPO-Gehalt des Pulvers mit dem Sollgehalt aus der Synthese verglichen. Mit zunehmendem BPO-Angebot sinkt der tatsächliche vorhandene BPO-Gehalt.

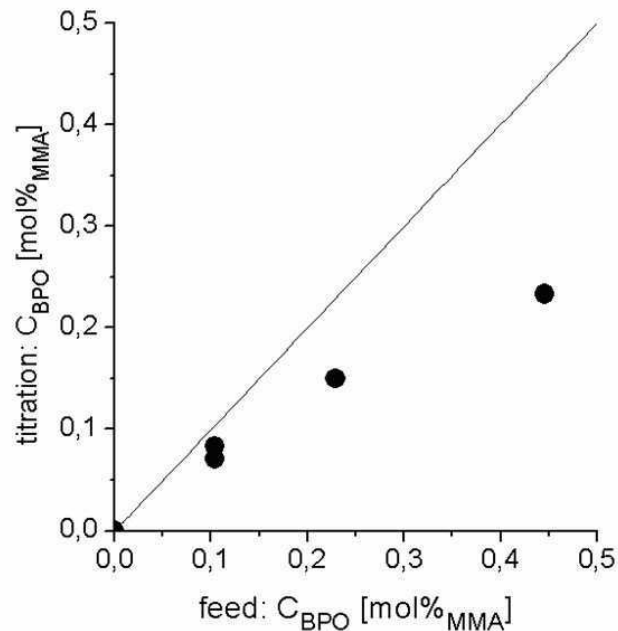


Abb. 6.13. Gemessene BPO-Menge (●) und Sollmenge (Gerade).

Bei der Lagerung des E-Pulvers sank der BPO-Gehalt weiter. Zu Anfang wurde bei Raumtemperatur gelagert, wo über lange Zeiten aber zu viel BPO verloren ging. Daraufhin wurde das Pulver immer bei 5 °C gelagert, wo es stabil war (Abb. 6.14).

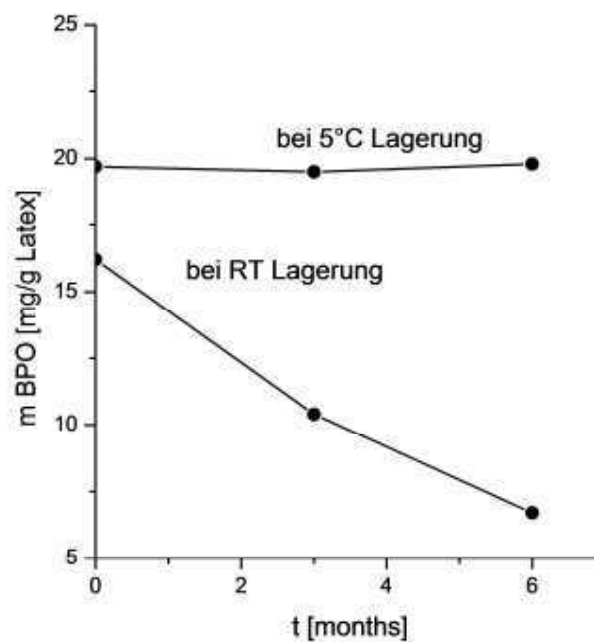


Abb. 6.14. Langzeitstabilität des BPO im E-Pulver.



## 6.5 Polymerisation im Pulverbett

In Kap. 3.1.3 wurde die Verfolgung der Polymerisation von Monomertinten mit DSC-Kurven beschrieben. Dort wurden reine Monomere eingesetzt. Mit dem E-Pulver wurde überprüft, ob die Polymerisation beim Druck im Pulver-Tinten-Gemisch genauso abläuft. Wie Abb. 6.15 beweist, ist dies prinzipiell der Fall. Die Kurven mit und ohne Pulver sind typgleich. Die Polymerisation läuft im Pulver aber viel schneller. Der Trommsdorff-Effekt setzt früher ein, weil das Pulver-Monomer-Gemisch von vornherein viel zähflüssiger ist als die reine Tinte.

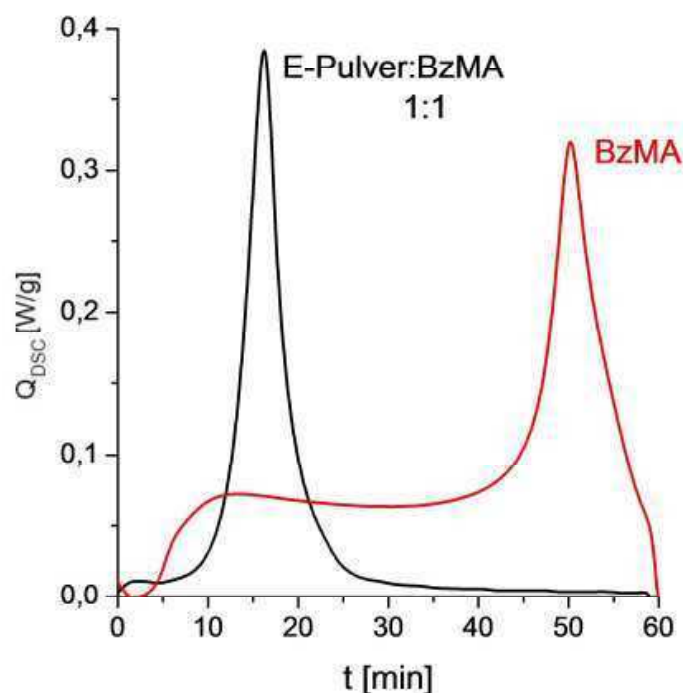


Abb. 6.15. Polymerisation von BzMA, rein und im E-Pulver,  $c_{BPO} = 0.062 \text{ mol/L}$  und  $c_{DMT} = 0.0124 \text{ mol/L}$ .

Eine so schnelle Polymerisation ist nicht erwünscht. Beim 3D-Druck sollte die Polymerisation vielmehr auf der Stundenskala ablaufen. Dies kann über das Initiatorsystem gesteuert werden. In Abb. 6.15 wurde mit  $c_{BPO} = 0.062 \text{ mol/L}$  und  $c_{DMT} = 0.0124 \text{ mol/L}$  polymerisiert. Wie Abb. 6.16 zeigt, verschiebt sich der Trommsdorff-Peak bei geschwächter Initiation zu langen Zeiten und verbreitert sich. Man kann die Bedingung einer sehr langsamen Polymerisation im Pulverbett also mit wenig BPO und DMT herbeiführen.

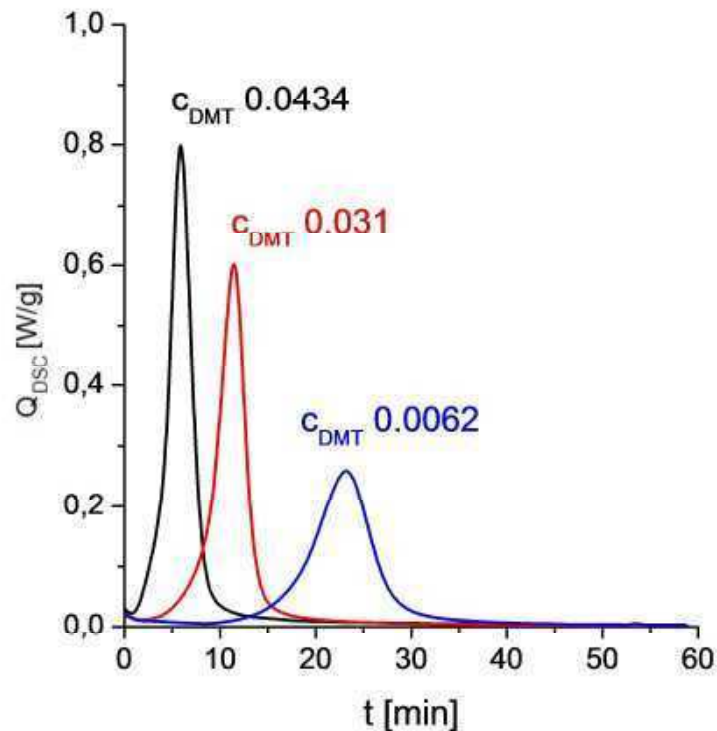
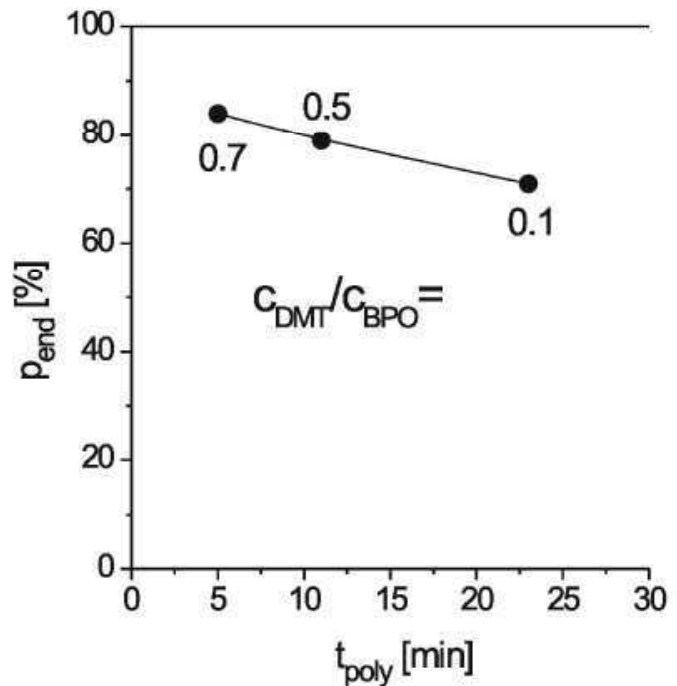


Abb. 6.16. DSC-Kurven der Polymerisation mit  $c_{BPO} = 0.062 \text{ mol/L}$  und den angegebenen DMT-Konzentrationen.

Leider wurde bei diesen Versuchen noch ein zweiter Effekt festgestellt: Die Polymerisation der Tinte bleibt im Pulverbett früher stehen. In Kap. 3.1.3 wurde beschrieben, dass die Polymerisation der Tinten in Masse nie vollständigen Umsatz erreicht, sondern wegen des glasigen Einfrierens des Polymers bei einem Umsatz  $90 < p_{\text{end}} < 100 \%$  stehenbleibt. Das Produkt enthält deshalb noch Monomer. Dieser Endumsatz sinkt in Gegenwart des Pulvers leider weiter. Dies ging aus der Integration der Kurven in Abb. 6.15 und Abb. 6.16 hervor und bestätigte sich auch beim Ausgasen der Endprodukte. In Abb. 6.17 wird der Endumsatz  $p_{\text{end}}$  als Funktion der Polymerisationszeit  $t_{\text{poly}}$  gezeigt. Je langsamer die Polymerisation verläuft, desto früher bleibt sie stehen und hinterlässt ein monomerreicheres Endprodukt. Dies lässt sich mit der Wärmeproduktion des Trommsdorff-Effekts erklären: Bei schneller Polymerisation erhitzt die Wärme das System adiabatisch, weshalb es länger und weiter reagiert, bei langsamer Polymerisation wird sie dagegen abgegeben.

Das Restmonomer ist insofern äußerst unerwünscht, weil es die Druckkörper aufweicht.

Abb. 6.17.  
Endumsatz  $p_{\text{end}}$   
als Funktion der Endzeit  $t_{\text{poly}}$   
der Polymerisation  
(Maximum aus Abb. 6.16).



## 6.6 Drucktests

Mit dem E-Pulver wurden wie mit dem S-Pulver Striche und Körper gedruckt. Anders als dort (Kap. 5.4) polymerisierten sie aber wegen des BPO-Gehalts in der Schale der E-Perlen schnell genug aus, so dass kompaktere Produkte gelangen.

### 6.5.1 Druckstriche

Der BzMA-Druckstrich im E-Pulverbett in Abb. 6.18 wurde mit vollem Füllgrad  $F_{\text{ink}} = 1$  gedruckt. Der Strich ist wie der im S-Pulverbett in Abb. 5.21 irregulär. Er ist intern aber perfekt homogen, wie die Vergrößerung beweist: Die Tinte hatte das Pulver somit sofort vollständig aufgelöst.

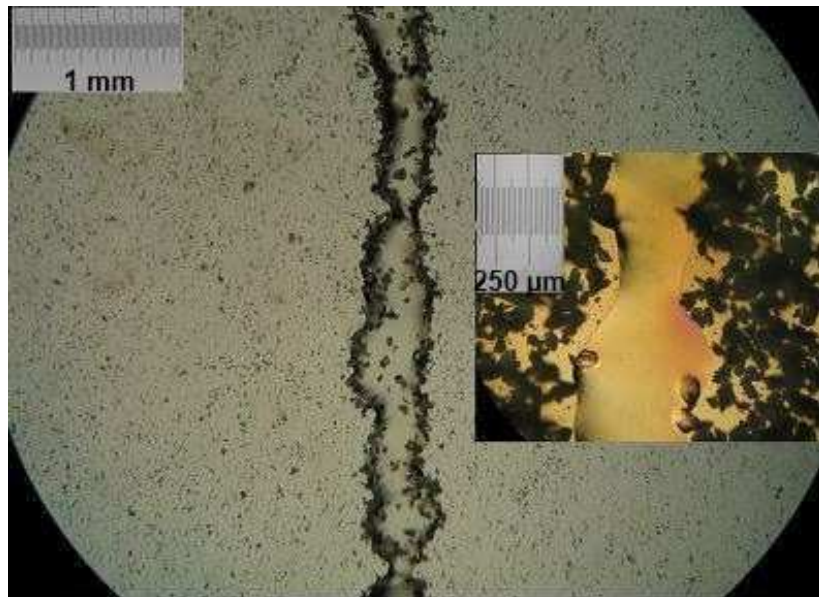


Abb. 6.18. Druckstrich im E-Pulverbett mit BzMA  
( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).

In Abb. 6.19 werden Druckstriche miteinander verglichen, die mit verschiedenen Druckfrequenzen der Tinte hergestellt wurden. Bei hoher Frequenz und damit hohem Füllgrad der Tinte ist der Druckstrich breit und durchgängig. Bei sinkender Frequenz wird er schmaler und unvollständiger. Das Optimum liegt bei  $f_{\text{ink}} = 200\text{ Hz}$ .

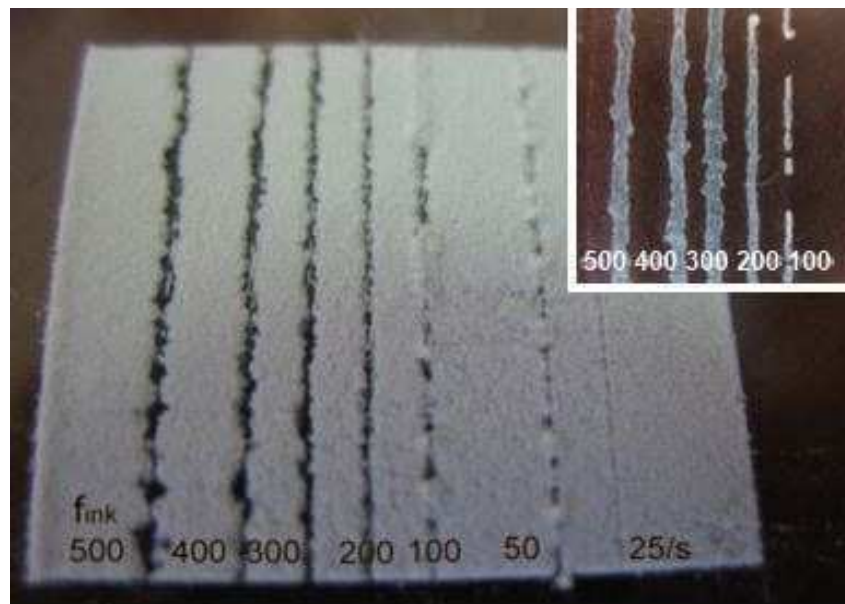


Abb. 6.19. BzMA-Druckstriche im E-Pulver, gedruckt mit unterschiedlicher Druckfrequenz  $f_{\text{ink}}$ , einmal im Pulverbett und einmal isoliert.

Verdicken der Rakelschicht von  $200\text{ }\mu\text{m}$  auf  $300\text{ }\mu\text{m}$  veränderte den Druckstrich, wie in Abb. 6.20 gezeigt. Die Tinte wurde von mehr Pulver aufgenommen und zerlief deshalb weniger. Sie löste aber die Pulverkörner nicht mehr ganz auf.

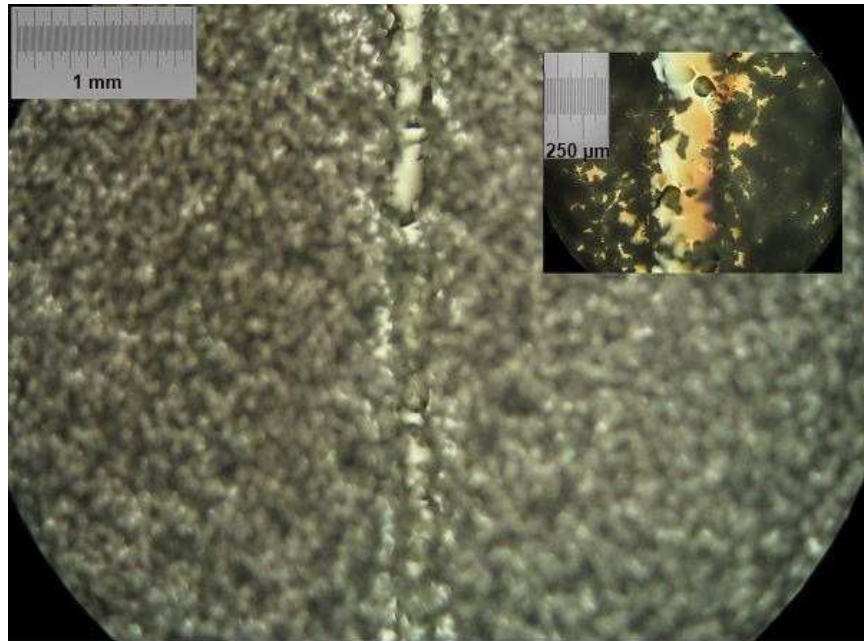
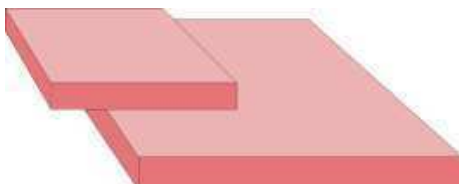


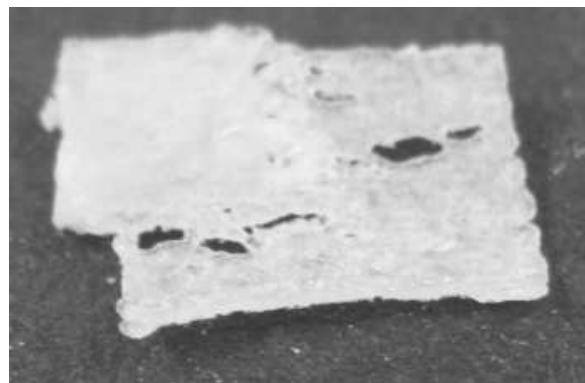
Abb. 6.20. Druckstrich im 300 µm dicken E-Pulverbett mit BzMA ( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).

#### 6.4.1 Druckkörper

Zufriedenstellende Druckkörper des E-Pulvers gelangen aber nicht, wie der Stufenkörper in Abb. 6.16 beweist. Der Körper ist teilweise inkohärent und extrem verzogen. Dies ist die Konsequenz der Defizite des E-Pulvers: Die Rakelschichten müssen wegen der hohen Porosität, die der unzureichenden Packung (Abb. 6.8b) und der internen Porosität (Abb. 6.4) geschuldet ist, mit 62 Vol% Tinte, also mit fast 2/3 des Gesamtvolumens, bedruckt werden, gegenüber nur 45 Vol% beim S-Pulver. Die viele Tinte lief im Pulverbett irregulär auseinander und schrumpfte dann bei der Polymerisation lokal. Dabei verlor der Körper seine Form.



a



b

Abb. 6.21. Druckkörper: (a) Soll-, (b) Realgeometrie ( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).



## 7 SE-Mischpulver

Nach den Ergebnissen in Kap. 5 und Kap. 6 lag es nahe, das S- und das E-Pulver miteinander zu mischen. Das S-Pulver packt dicht und das E-Pulver saugt die Tinte schnell auf. Die Mischungen beider Pulver werden im Folgenden SE-Pulver genannt. In Abb. 7.1 erkennt man die Kugelperlen des S- und die irregulären Körner des E-Pulvers. Beim 3D-Druck mit der BzMA-Tinte war der Ablauf in Abb. 7.2 zu erwarten: Erst löst das BzMA die E-Körner auf, so dass die S-Perlen von einem BzMA-PMMA-Gemisch umhüllt werden. Dann wird das BzMA polymerisiert, wobei eine PBzMA-PMMA-Matrix entsteht, in der die PMMA-Perlen dispergiert sind. Diese Struktur sollte recht stabil sein, weil PMMA sowohl in den Perlen als auch in der Matrix zugegen ist.

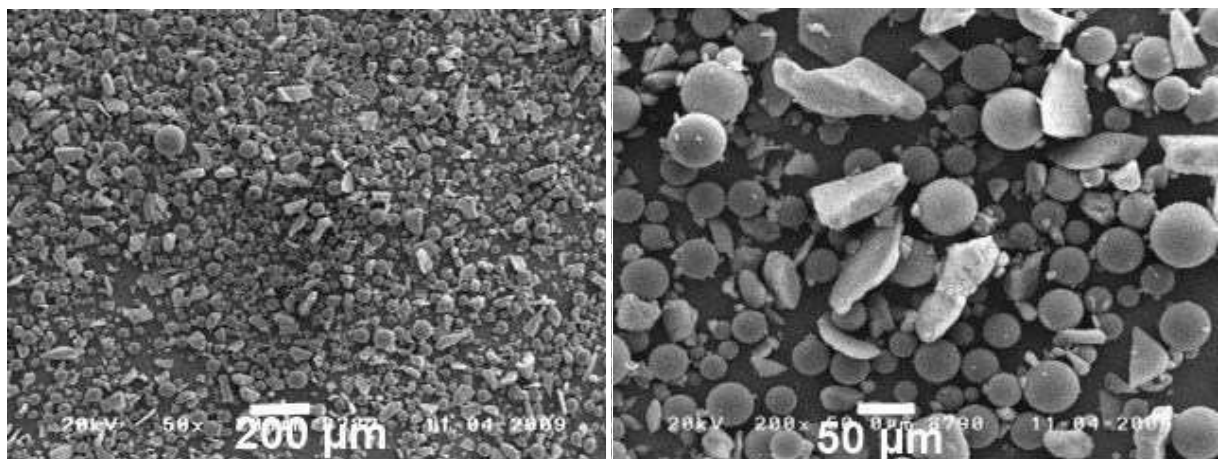


Abb. 7.1. REM-Aufnahmen des 1:1-SE-Pulvers.

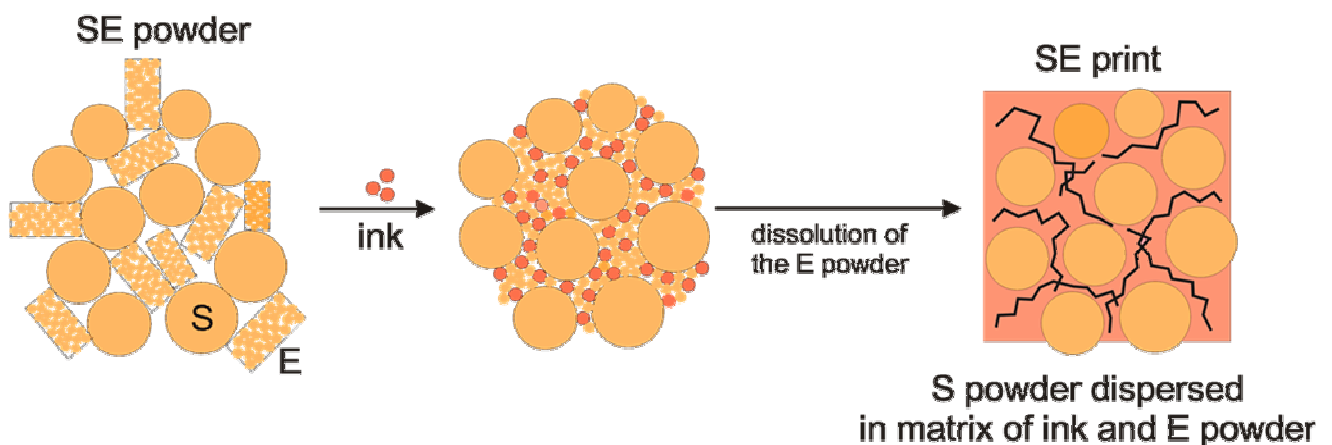


Abb. 7.2. SE-Pulver: Die Tinte löst die E-Körner, anschließende Polymerisation führt zu den S-Perlen dispergiert in einer Polymermatrix.

Aus den Schüttdichten der SE-Gemische ergab sich Abb. 7.3. Die Porosität der Pulver nahm mit zunehmendem S-Anteil ab. Die Schüttdichte des 1:1-SE-Pulvers lag bei 0.55 kg/L gegenüber 0.65 kg/L beim S- und 0.45 kg/L beim E-Pulver.

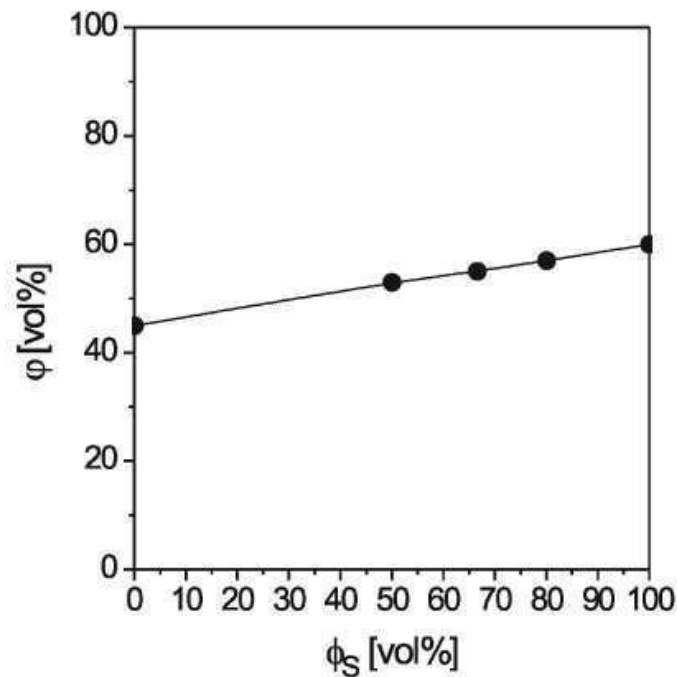
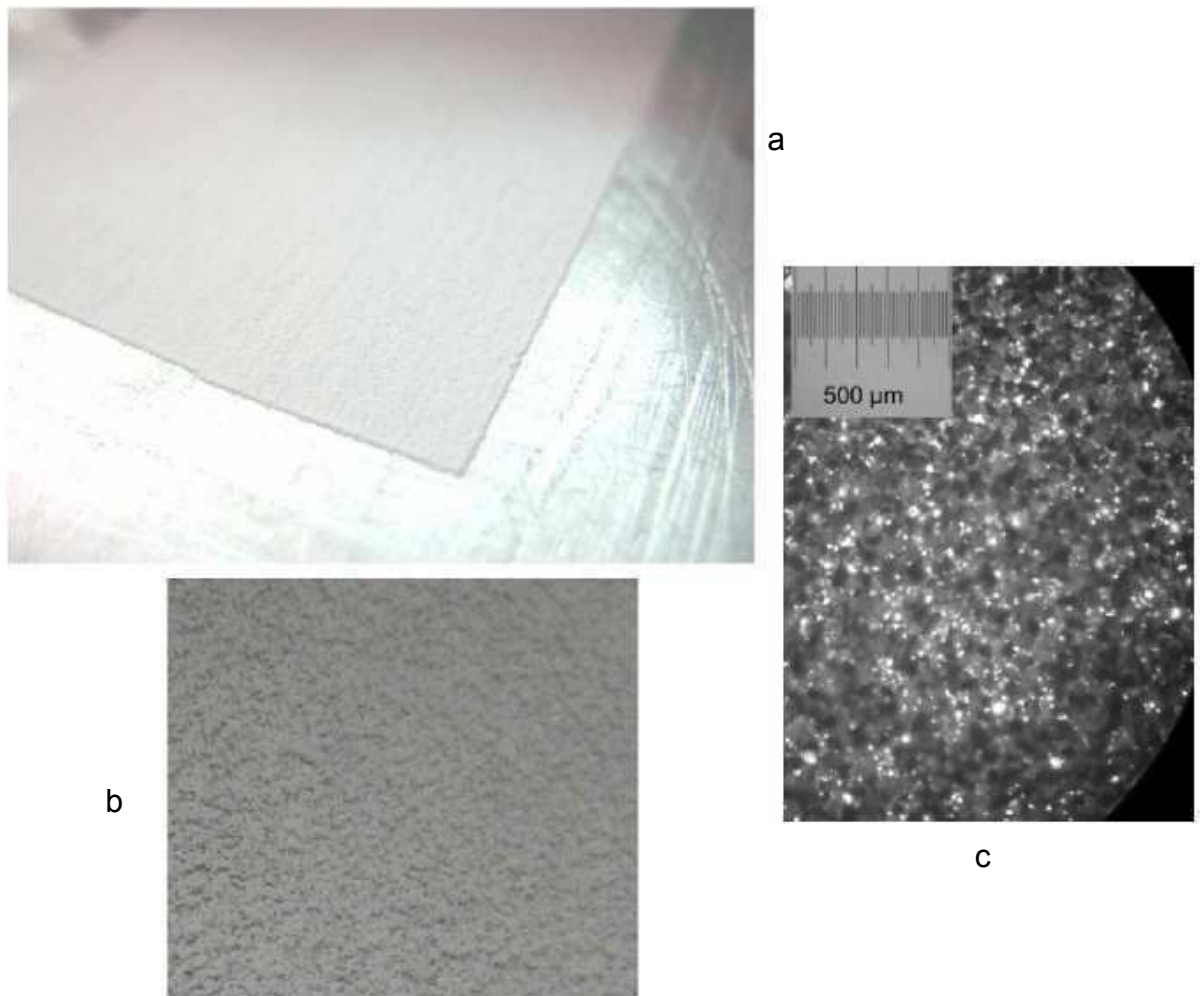


Abb. 7.3. Porosität  $\phi$  in Abhängigkeit des S-Pulveranteils.

In den folgenden Studien tritt meistens nur noch das 1:1-SE-Pulver aus dem S- und E-Pulver in gleichen Anteilen auf. Es wird einfach als SE-Pulver bezeichnet. Andere Gemische werden extra bezeichnet.

## 7.1 Rakelschichten

Die im Vergleich zum E-Pulver hohe Schüttdichte des SE-Pulvers wirkte sich günstig auf seine Rakelschichten aus. Die SE-Schicht in Abb. 7.4 wirkt fast so ebenmäßig wie die des S-Pulvers selbst und ist auch fast so homogen.



*Abb. 7.4. Rakelschicht des SE-Pulvers (a,b) Foto mit Vergrößerung, (c) LM-Aufnahme.*

## 7.2 Auflösen

Das Auflöseverhalten muss nicht speziell diskutiert werden. Die E-Körner lösten sich gemäß Kap. 6 in BzMA auf und die S-Körner wurden gemäß Kap. 5 nur noch leicht angequollen.

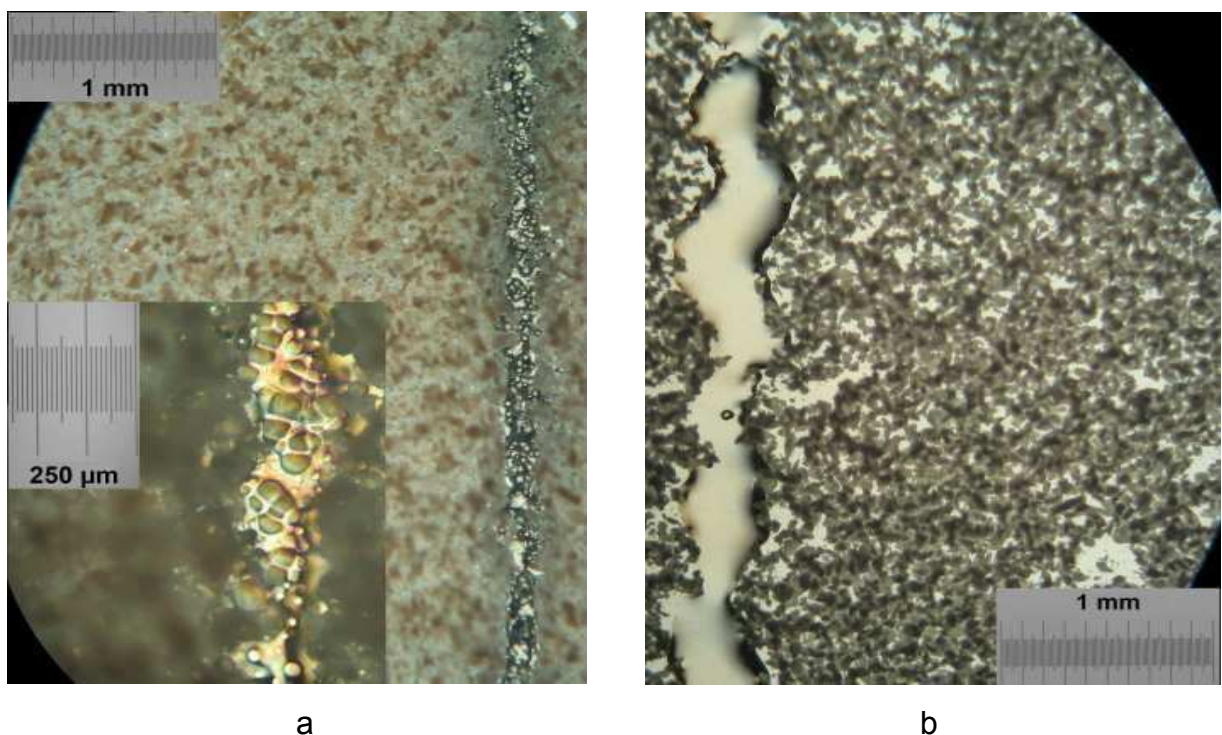


## 7.3 Drucktests

Mit dem SE-Pulver und BzMA wurden Striche, vor allem aber viele Körper gedruckt. Die Produkte wurden stets erst gedruckt, dann wurde die BzMA-Tinte mit dem im E-Pulver inkorporierten BPO polymerisiert.

### 7.3.1 Druckstriche

Das Hauptproblem des E-Pulvers war das Zerlaufen der Tinte wegen der geringen Schüttdichte. Die unter gleichen Bedingungen gedruckten Striche in Abb. 7.5 beweisen, dass dieses Problem beim SE-Pulver kaum auftrat. Der SE-Strich hat fast seine Sollbreite (Abb. 7.5a). Er ist viel schmaler und gerader als der E-Strich in Abb. 7.5b.



*Abb.7.5. Vergleich von Druckstrichen in (a) SE-Pulver und (b) E-Pulver ( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).*

Naturgemäß war der SE-Strich intern nicht homogen. Die Vergrößerung in Abb. 7.5a zeigt die S-Perlen deutlich. Sie sind recht regelmäßig in der Matrix dispergiert.

Die Formtreue der SE-Striche wird auch in Abb. 7.6 deutlich. Zwei Striche wurden, wie in Abb. 7.6a skizziert, nebeneinander jeweils fünfmal aufeinander gedruckt, und zwar im recht weiten Abstand von 400  $\mu\text{m}$ , so dass sie nicht im direkten Kontakt liegen sollten.

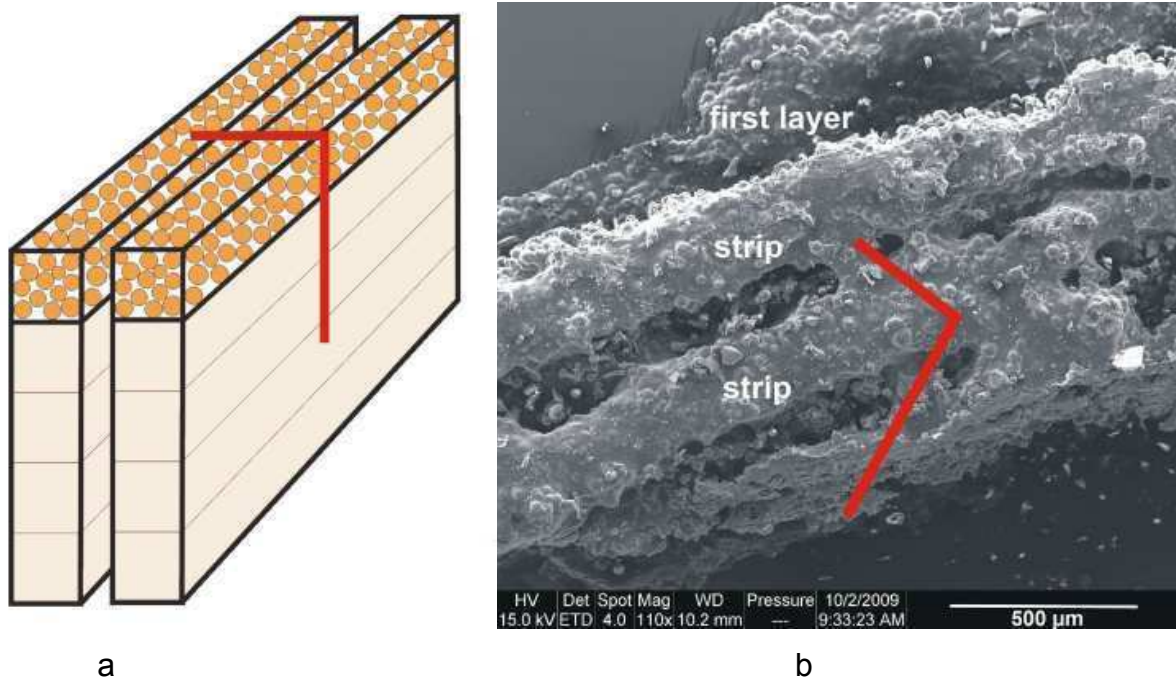
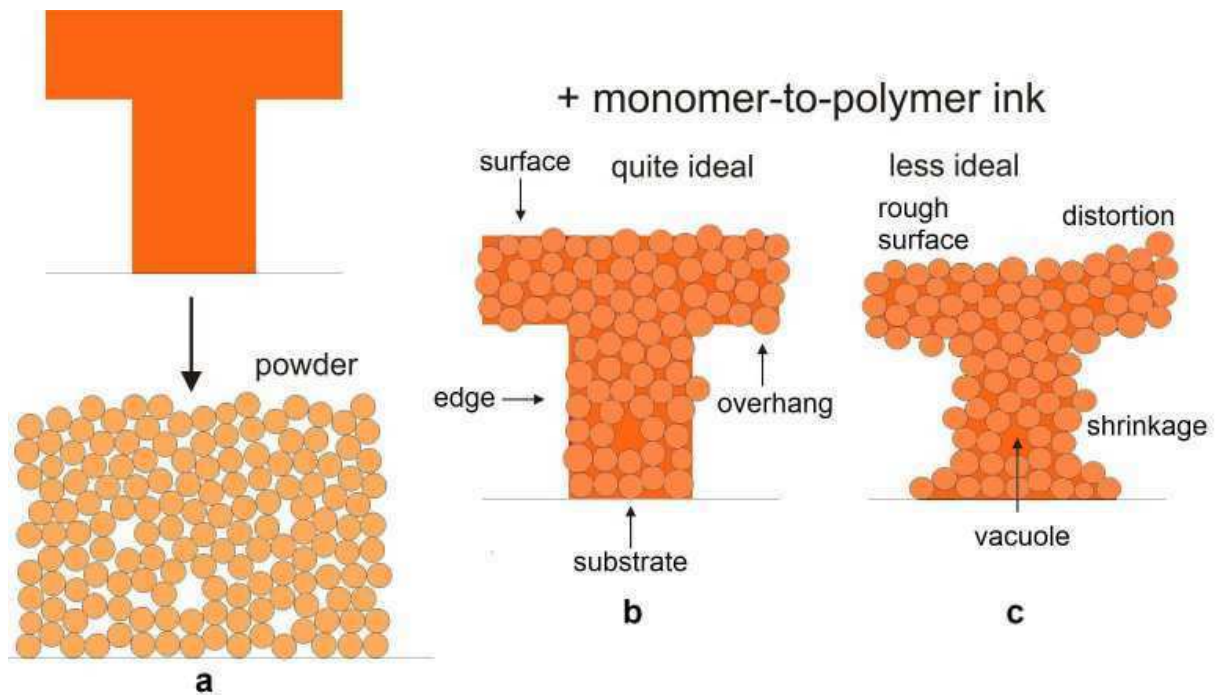


Abb. 7.6. Doppelstapel von zwei SE-Strichen im Abstand 400  $\mu\text{m}$ :  
 (a) Schema und (b) Realkörper (REM)  
 ( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).

Das Resultat in Abb. 7.6b zeigt die guten Eigenschaften des SE-Pulvers: Wäre das Gemisch aus der Tinte und den aufgelösten E-Körnern beim Druck zerflossen, wären die beiden Stapel ineinander gelaufen. Dies geschah aber nur sehr begrenzt, vor allem aber in der untersten Schicht auf der Metallplatte. Die einzelnen Striche, immerhin fünffach aufeinander liegend, sind recht gerade und bleiben ungefähr bei ihrer Sollbreite. Offenbar wirken die S-Perlen stabilisierend.

### 7.3.2 Druckkörper

Der Quaderkörper in Abb. 5.23 wurde unter gleichen Bedingungen auch mit dem SE-Pulver und BzMA gedruckt, zudem auch Stufenkörper wie in Abb. 6.21. Auf die in Abb. 7.7 dargestellten Defizite wurde besonders geachtet. Die Form kann sich beim Druck verziehen und die Tinte kann auf den Oberflächen zerlaufen, vor allem auf den Unterflächen von Überhängen.



*Abb. 7.7. 3D-Druck: (a) CAD-Form, (b) fast optimaler Druck und (c) realer Druck mit rauen Oberflächen und verzogener Form.*

In Abb. 7.8 ist der 10x10x3 mm Quaderkörper abgebildet, einmal noch im Pulverbett und daneben frei. Der Körper bildete die angestrebte Form ohne Verzug ab, war aber etwas zusammengesackt. Das Schema in Abb. 7.9 zeigt den Druckprozess: Gedruckt wurde in x-Richtung. Jede Schicht wurde aus 50 Druckstrichen im Abstand  $y = 200\ \mu\text{m}$  gedruckt, 15 Rakelschichten der Dicke  $D = 200\ \mu\text{m}$  wurden aufeinander gedruckt. Der Druck dauerte 3000 s, also fast eine Stunde.



a b  
Abb. 7.8. Quaderkörper (a) im Pulverbett, (b) vom Pulver befreit  
( $D = 200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}} = 400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}} = 100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}} = 3\text{ mm/s}$ ).

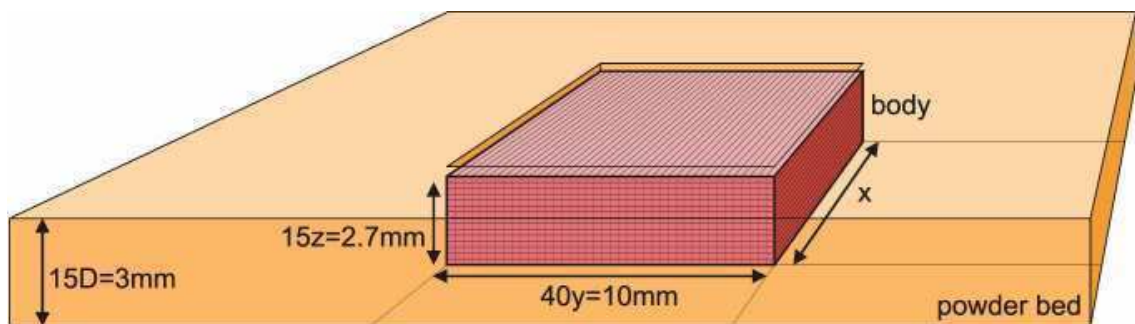


Abb. 7.9. Geometrie des Pulverbetts und des Druckkörpers.

Die Volumen- und Massenbilanz dieses Körpers wurde berechnet. Insgesamt wurde ein Pulverbett von 3 mm Dicke bedruckt. Der Körper war aber tatsächlich nur 2.7 mm dick, also flacher als das Pulverbett. Die Druckschichten waren somit um 10 % eingesackt. Gerechnet wurde mit den Dichten der BzMA-Tinte von  $\rho_{\text{BzMA}} \cong 1.04\text{ g/mL}$  und der beiden Polymeren PMMA und PBzMA von  $\rho_{\text{PMMA}} \cong \rho_{\text{PBzMA}} \cong 1.2\text{ g/mL}$ . Der Körper mit 270  $\mu\text{L}$  Volumen wog insgesamt 298 mg. Aus Gl. 5.5 ergab sich ein Tintenvolumen von 100  $\mu\text{L}$  entsprechend 87  $\mu\text{L}$  für das Tintenpolymer PBzMA, das somit 104 mg wog. Aus der Differenz ergab sich die Pulvermasse 194 mg entsprechend dem Volumen 161  $\mu\text{L}$ .



Aus der Volumenbilanz

$$V = 270 \mu\text{L} = V_{pd} + V_{ink} + V_{pore} = (194 + 100 + 9 \mu\text{L}) \quad (7.1)$$

ergab sich ein Porenvolumen von 11  $\mu\text{L}$  und somit die geringe Porosität

$$\varphi_{pore} = \frac{V_{pore}}{V} = 4\% \quad (7.2)$$

Aus der Massenbilanz ergab sich eine Pulverdichte von

$$\rho_{pd} = \frac{m_{pd}}{V} = 0.60 \text{ kg} / \text{L} \quad (7.3)$$

Dies übertrifft die Schüttdichte des Pulvers von 0.55 kg/L, weil sich der Druckkörper von 300  $\mu\text{L}$  auf 270  $\mu\text{L}$  zusammengezogen hatte.

Die Struktur des Quaderkörpers wurde mit REM-Aufnahmen charakterisiert. Wie Abb. 7.10 zeigt, bestand die Oberfläche recht homogen aus einer glatten PBzMA-PMMA-Matrix aus dem Tinten- und dem E-Pulver und den eingebetteten S-Perlen. In der Detailaufnahme in Abb. 7.11 ist die gute Einbindung der S-Perlen offensichtlich.

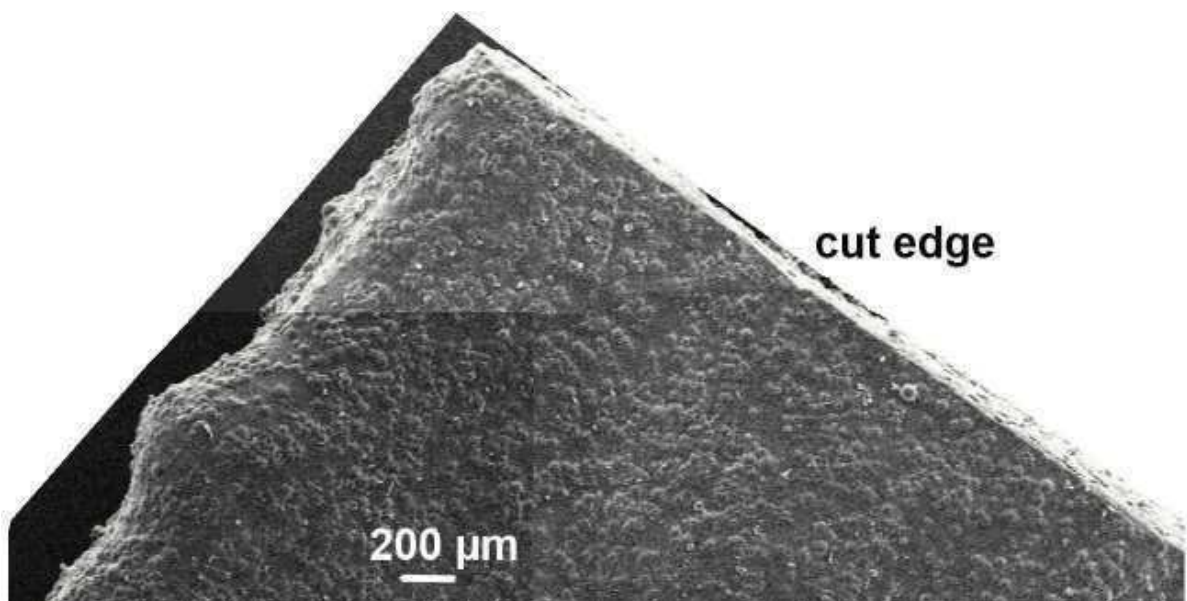


Abb. 7.10. Oberfläche und Schnittkante des Quaderkörpers (REM).

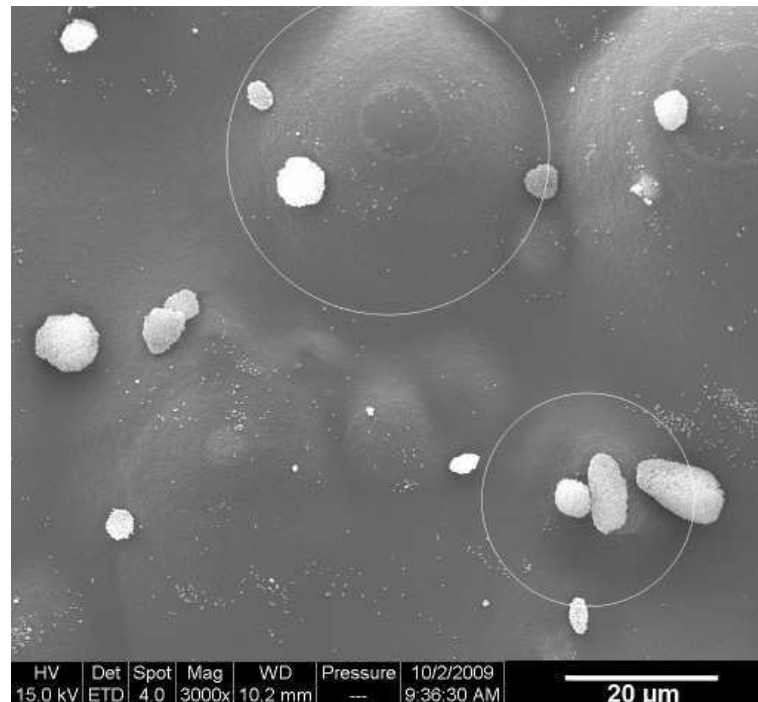


Abb. 7.11. Oberflächennahaufnahme aus Abb. 7.10 (REM).

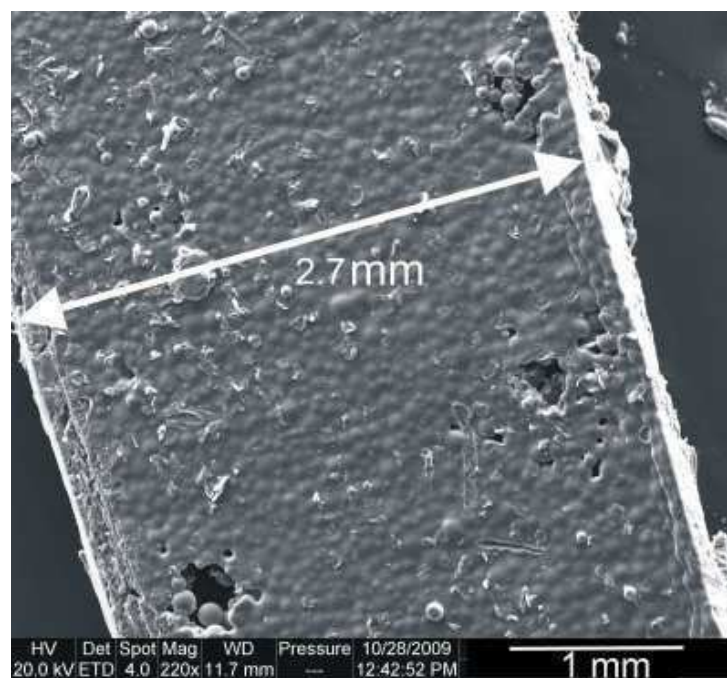
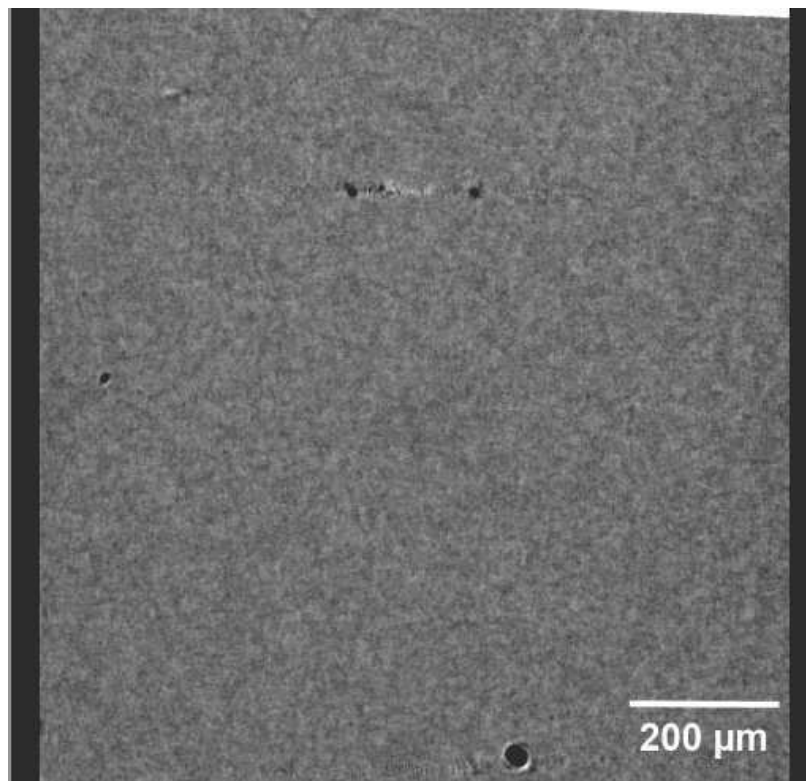


Abb. 7.12. Struktur der Schnittkante in Abb. 7.10 (REM).

Der Durchschnitt durch den Körper in Abb. 7.12 zeigt die Innenstruktur. Sie gleicht prinzipiell der Oberflächenstruktur, erscheint aber noch ebenmäßiger. Einige Lufteinschlüsse sind erkennbar, die die in Gl. 7.2 angegebene Porosität ausmachen. Ein dreidimensionaler Scan durch den ganzen Körper mit der kontaktfreien Methode der Mikro-Computertomographie ( $\mu$ -CT) deutete allerdings auf weniger Poren hin.

Die  $\mu$ -CT-Technik spricht außerordentlich empfindlich auf Poren an. Die Aufnahme in Abb. 7.13 zeigt fast keine Poren. Der Eindruck eines kompakten Körpers herrscht vor.



*Abb. 7.13. Querschnitt durch einen Druckkörper mit SE-Pulver ( $\mu$ CT).*

Nicht zufriedenstellend waren aber die Kanten des Körpers. Dieses Problem trat bei dem Stufenkörper in Abb. 7.14 noch klarer hervor. In der REM-Aufnahme in Abb. 7.15 der Kante sind die unregelmäßigen Schichten gut erkennbar. Auch sieht man viele Ausstülpungen. Offenbar zerläuft die Tinte an den Kanten merklich.

Noch kritischer waren Stufenkörper mit einem starken Überhang wie der in Abb. 7.16, der ohne Kontakt mit der Metallgrundfläche sozusagen im Pulver schwebte. Bei diesen Körpern waren nicht nur die Kanten, sondern auch die Unterfläche des Überhangs rau, viel weniger glatt als die Oberfläche in Abb. 7.10.

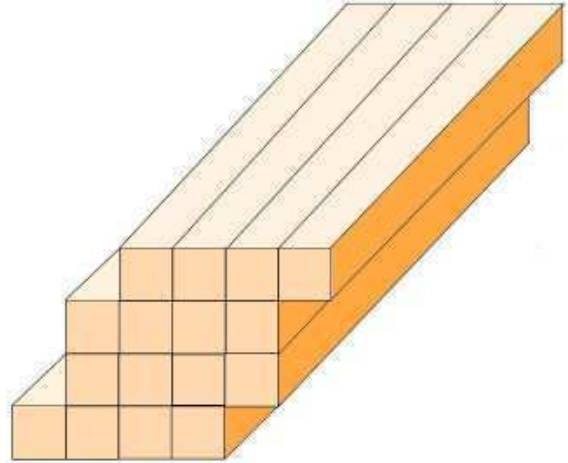


Abb. 7.14. Druckkörper mit versetzten Querschnitten.

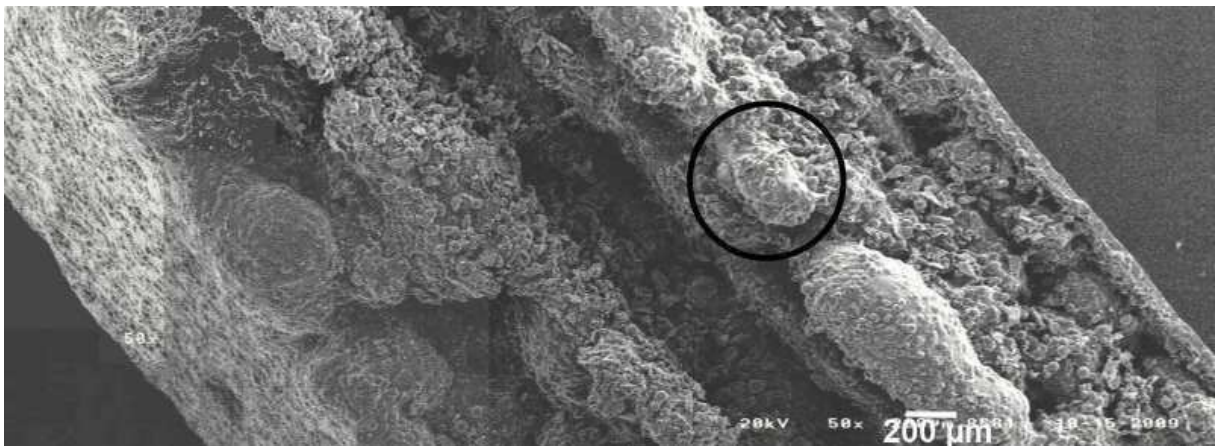


Abb. 7.15. Seitenansicht auf den Körper in Abb. 7.14 mit Ausstülpungen (Kreis); REM.

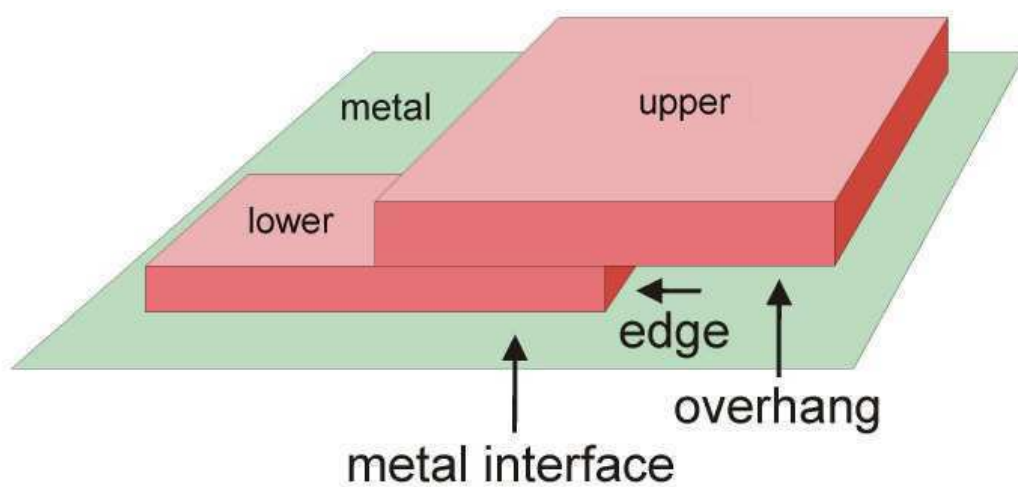


Abb. 7.16. Skizze für einen Druckkörper mit großer überhängender Fläche.



Die REM-Aufnahmen der Unterfläche in Abb. 7.17 lassen erkennen, dass diese ebenso unregelmäßig war wie die Kante. Die spezielle Problematik der Überhänge wird in Abb. 7.18 erklärt: Ihre unterste Schicht wird direkt auf unbedrucktes Pulver gedruckt und somit nur von diesem gestützt. Die Tinte sickert, wenn sie vom Pulver nicht perfekt festgehalten wird, in diese unbedruckte Schicht durch und polymerisiert dort irregulär.

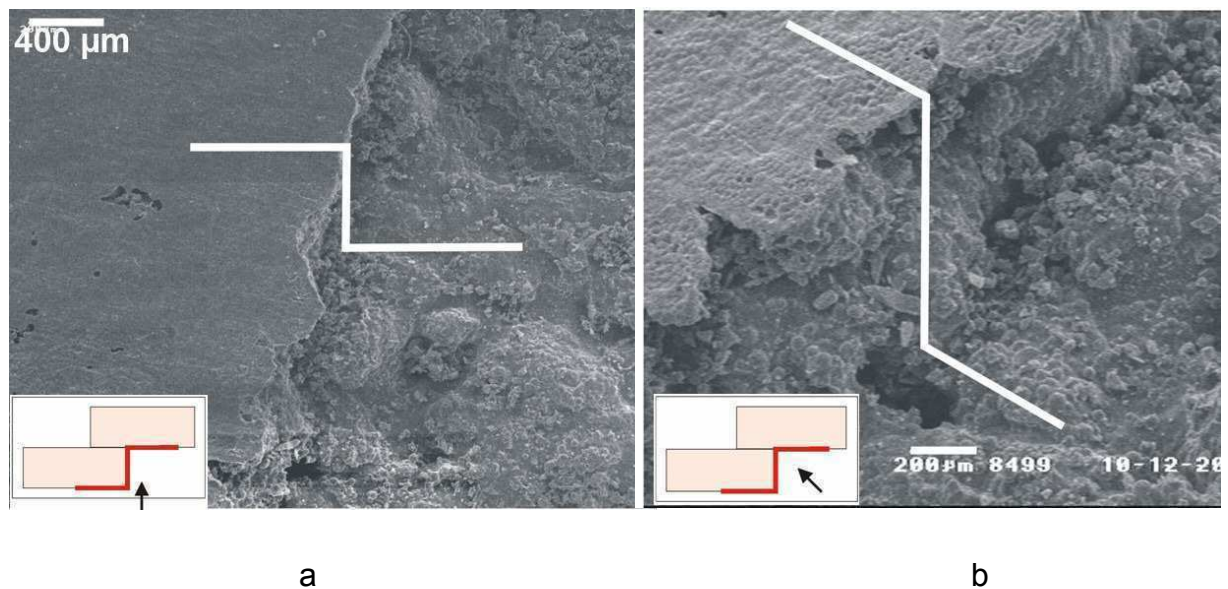


Abb. 7.17. Unterseite des Überhangs eines Stufenkörpers nach Abb. 7.16 (REM).

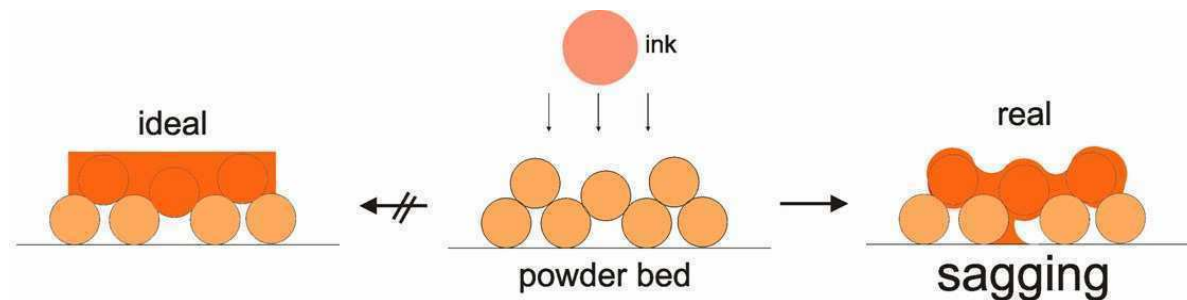


Abb. 7.18. Unterschicht unter einem Überhang: ideal und real mit durchsickernder Tinte.

Der reale Stufenkörper mit dem Aufbau in Abb. 7.16 wies noch ein Phänomen auf, das beim 3D-Druck neben der Porosität schon immer als Hauptproblem bekannt war: Der Überhang verzog sich erheblich, vor allem an seinen Kanten.

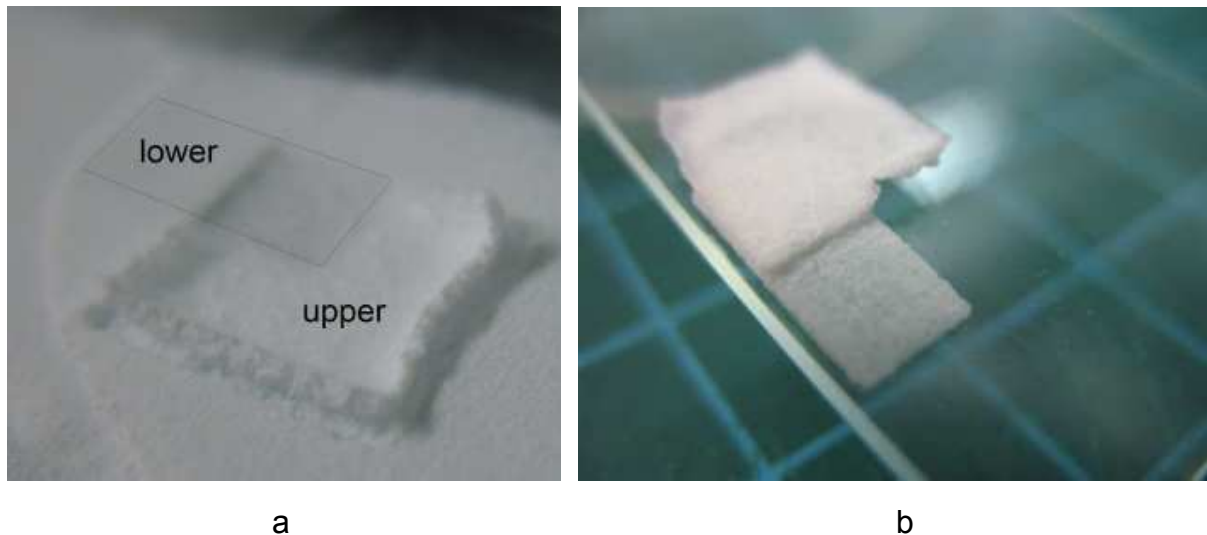
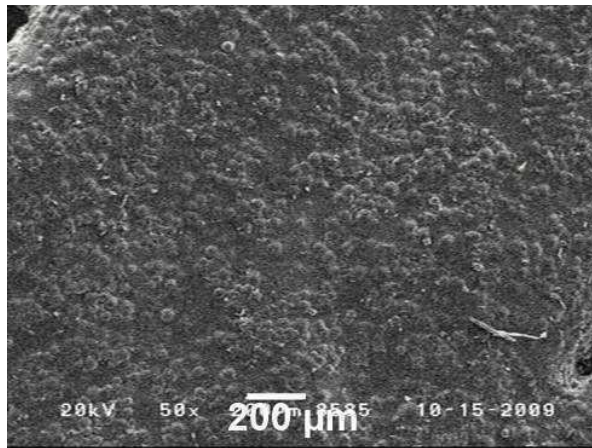


Abb. 7.19. Druckkörper nach Abb. 7.16: (a) im Pulverbett, (b) frei.

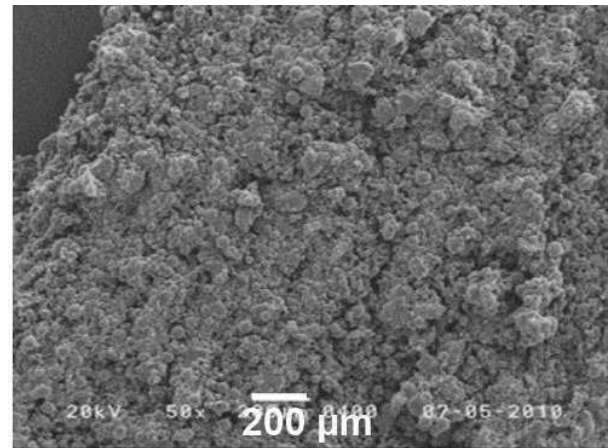
Dieser Verzug wurde bisher immer als Folge des Schrumpfs bei der Polymerisation der Tinte im Pulverbett interpretiert. Die Polymerisation des BzMA ruft bei Dichten von  $\rho_{\text{BzMA}} = 1.04 \text{ kg/L}$  und  $\rho_{\text{PBzMA}} = 1.2 \text{ kg/L}$  von 13 Vol% hervor. Dies erklärt aber nicht Abb. 7.19, da der Verzug schon während des Druckens auftrat, als der Tinte im Körper noch nicht polymerisiert war. Auch ein Druck ohne DMT in der Tinte, bei dem Polymerisation ausgeschlossen war, lieferte ein verzogenes Produkt wie in Abb. 7.19.

Dieser Effekt ist noch nicht ganz geklärt. Zu vermuten ist aber, dass die Tinte bei dem extrem schnellen Auflösen des E-Pulvers dieses an sich zieht, so dass lokale Gradienten im Pulver entstehen. Dieser Effekt wies erstmals darauf hin, dass das schnelle Auflösen des E-Pulvers außer dem Vorteil, dass es in SE-Druckkörpern für eine homogene, fast porenfreie Matrix sorgt, auch Nachteile haben kann.

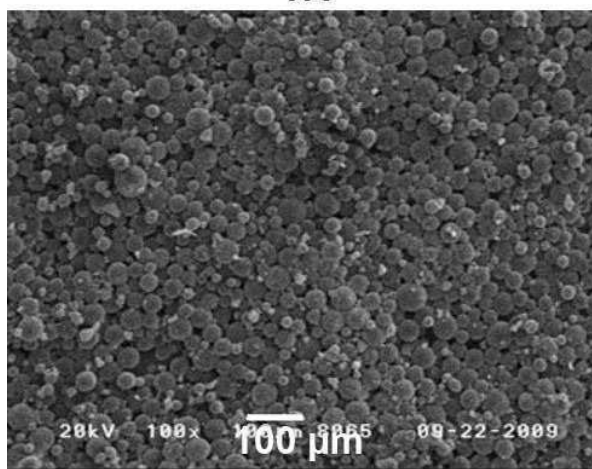
Druckkörper aus SE-Pulvern mit erhöhtem S-Anteil bewährten sich weniger. Wie Abb. 7.20 beweist, verband die PBzMA-PMMA-Matrix aus dem Tintenpolymer und dem E-Pulver die S-Perlen nicht mehr perfekt miteinander. Auch Druckkörper aus SE-Pulvern mit erhöhtem E-Anteil bewährten sich nicht. Bei ihnen zerlief die Tinte wie beim E-Pulver übermäßig. Das 1:1-SE-Pulver stellte somit das Optimum dar.



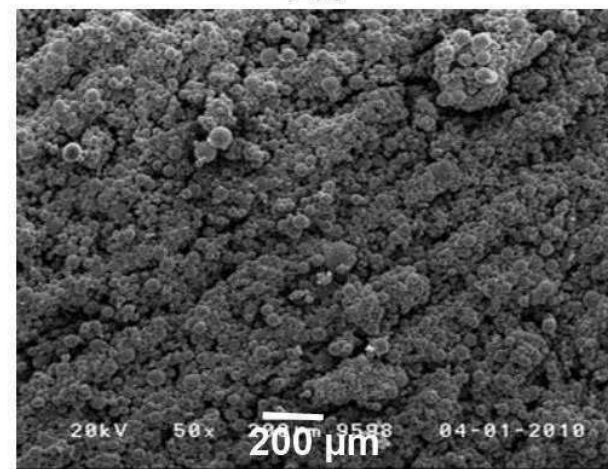
1:1



2:1



4:1



5:1

*Abb. 7.20. Druckkörperoberflächen  
aus SE-Pulvern mit verschiedenen S/E-Anteilen (REM).*

---

## 7.4 Mechanik

Nach diesen Studien wurden Drucktests mit einem mehrdüsigen Teststand der Firma Voxeljet durchgeführt. Gedruckt wurden die Normkörper in Abb. 7.21 für die mechanische Prüfung. Sie wurden nach dem Druck getempert, um Restmonomer auszutreiben. Auch diese Körper waren etwas verzogen.



*Abb. 7.21. Druckkörper (150 mm Länge, 11 mm Breite, 4 mm Dicke).*

Diese Körper bestehen aus dem PMMA des Pulvers und dem PBzMA der Tinte in ungefähr gleichen Anteilen. In Abb. 7.22 werden die Zugdehnungskurven von spritzgegossenen Prüfkörper dieser Polymethacrylate gezeigt. PMMA ist hochfest, aber spröde, PBzMA weicher und duktil. Dies erklärt sich aus dem Abstand der Raumtemperatur zur Glasübergangstemperatur, der bei PMMA mit  $\approx 90\text{ °C}$  viel größer als beim PBzMA mit  $\approx 30\text{ °C}$ . Erwartungsgemäß liegt die Zugdehnungskurve der SE-Druckkörper in Abb. 7.21 zwischen den Kurven der beiden Polymere. Sie ist somit prinzipiell schon recht zufriedenstellend, liegt aber wegen verbliebenen Restmonomers etwas zu tief und bricht vor allem wegen der immer noch vorhandenen Heterogenitäten der gedruckten Struktur viel zu früh ab.

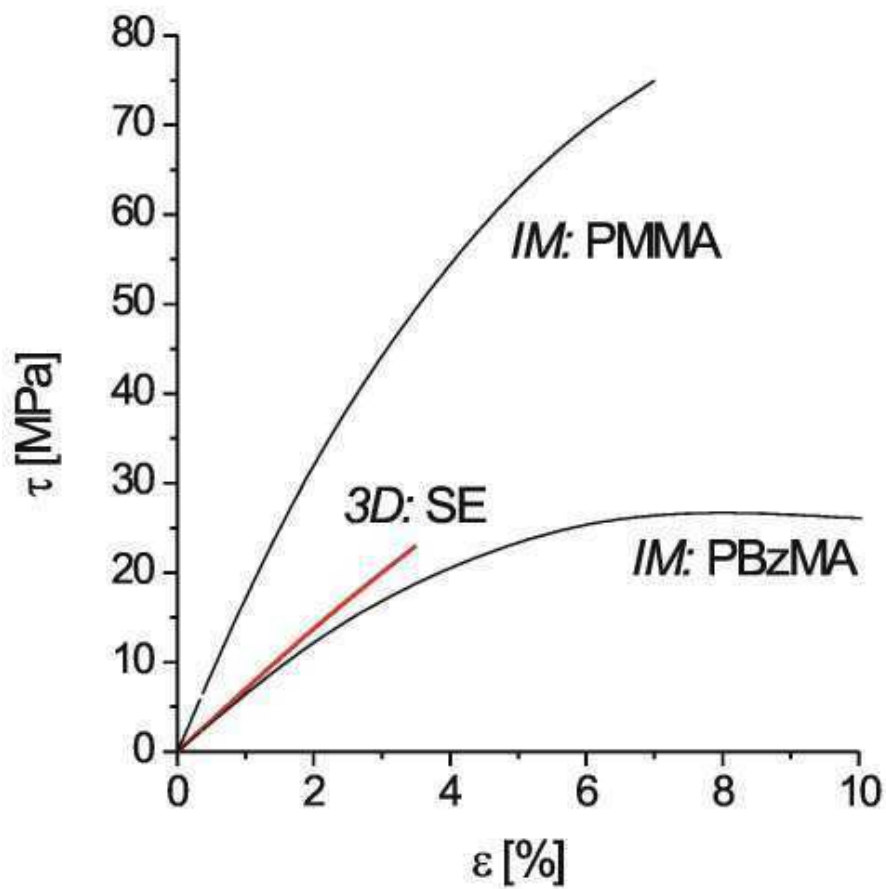


Abb. 7.22. Zugdehnungskurve von spritzgegossenen (IM) PMMA- und PBzMA-Prüfstäben und des mit dem SE-Pulver gedruckten (3D) Prüfkörpers (Abb. 7.21), Universalmaschine Zwicki-Line (Zwick),  $\tau$ : Spannung,  $\epsilon$ : Dehnung.



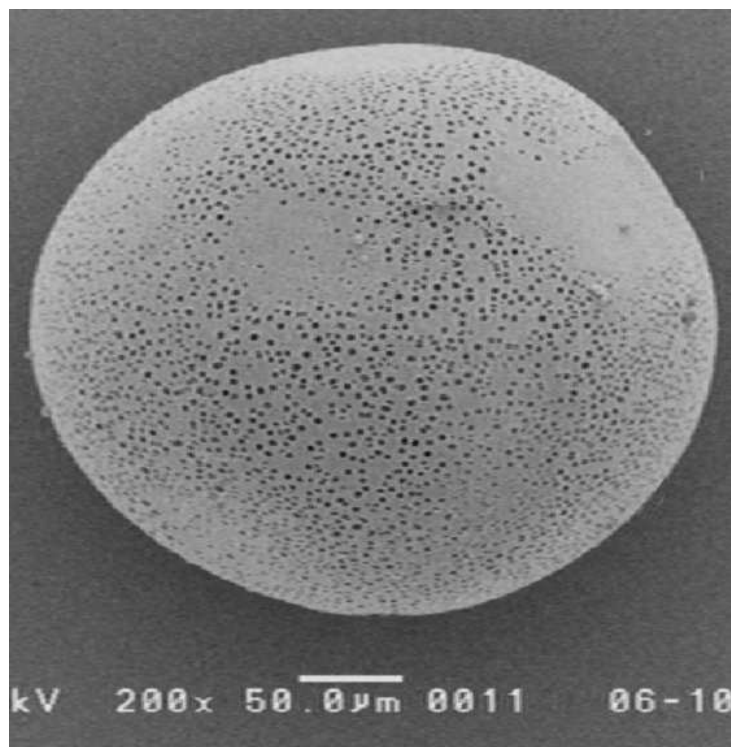
---

## 8 Poröse SP-Pulver

---

Das S-Pulver (Kap. 5) bestand aus kompakten Kugelperlen, die dichte Rakelschichten lieferten, sich aber in der Tinte zu langsam auflösten. Das E-Pulver (Kap. 6) verhielt sich umgekehrt: Seine Rakelschichten waren zu locker, lösten sich aber schnell auf. Im SE-Mischpulver in Kap. 7 ergänzten sich die Eigenschaften immerhin synergistisch, allerdings löste die Tinte immer nur die E-Partikel auf und ließ die S-Perlen intakt. Deshalb wurde der Pulvertyp SP aus porösen Kugelperlen entwickelt, die sich schnell und gänzlich auflösen ließen. Die angestrebte Struktur aus kleinen, recht dicht beieinander liegenden Poren im PMMA wird in Abb. 8.1 gezeigt. Ebenso wie das S- wurden die SP-Pulver durch Suspensionspolymerisation hergestellt. Dem MMA wurde dabei aber ein Porogen zugesetzt, das später aus den PMMA-Perlen ausgetrieben wurde, wobei die Poren entstanden<sup>[106-111]</sup>.

*Abb. 8.1.  
Poröse SP-Perle (REM).*



Das Porogen musste in MMA löslich sein, damit es sich bei der Suspensionspolymerisation anfangs in den MMA-Tropfen ebenmäßig verteilte. Es musste aber mit PMMA unmisierbar sein, damit es sich später im Lauf der Polymerisation als eigene Phase abtrennte.

Als Porogene wurden die Alkane und Alkohole in Tab. 8.1 getestet, die alle mit MMA mischbar und mit PMMA unmischbar waren. Die Unverträglichkeit mit PMMA wurde mit Hildebrand-Parametern  $\delta$  abgeschätzt, die die Wurzel der Kohäsionsdichte von Substanzen angeben (Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$ , Molvolumen  $V_m$ )<sup>[112]</sup>:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (8.1)$$

Je größer die Differenz (Tab. 8.1)

$$\Delta\delta = |\delta_{PMMA} - \delta_{PG}| \quad (8.2)$$

ist, desto inkompatibler ist ein Porogen mit PMMA.

*Tab. 8.1. Hildebrand-Parameter und Siedepunkte der Porogene<sup>[113-115]</sup>.*

	$\delta$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\Delta\delta$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	bp [°C]	$\rho$ [kg/L]
PMMA	19			1.2
<i>Porogen</i>				
n-Hexan	14.9	6.8	69	0.65
Cyclohexan	16.8	2.2	81	0.78
1-Octanol	21.1	2.1	195	0.82
1-Heptanol	20.5	1.5	175	0.82
1-Pentanol	22.3	3.3	138	0.81

Nach Tab. 8.1 schieden n-Hexan als zu unpolar und 1-Pentanol als zu polar aus. Deshalb wurden Heptanol, Octanol und Cyclohexan gewählt.

Gearbeitet wurden mit Porogengehalten von  $31 < w_{PG} < 50$  Gew%. Die resultierenden SP-Perlen bestanden somit zu einem Drittel bis der Hälfte aus Poren. Die Porosität war dementsprechend hoch.

## 8.1 Synthese

Zur Präparation der SP-Perlen wurden Suspensionspolymerisationen mit dem Verfahren in Kap. 5.1. durchgeführt.

Anfangs wurde bei 75 °C mit BPO polymerisiert. Dabei entstanden PMMA-Porogen-Perlen mit ungefähr der Dichte von Wasser. Sie schwammen nach dem Abbruch in der Suspension auf und wurden abgeschöpft (Abb. 8.2). Das Polymer wurde über Nacht in einem Ofen bei 80 °C unter Luftzirkulation getrocknet, wobei auch das Porogen ausgetrieben wurde.

*Tab. 8.1. Rezepte für SP-Pulver.*

	75 °C [g]	50 °C [g]
MMA	50	50
BPO	0.5	0.5+1
Wasser	300	300
KL-Polymer	4	4
Porogen	22.5-37.5	22.5-50

*Abb. 8.2.  
Aufschwimmende  
PMMA-Porogen-Perlen.*



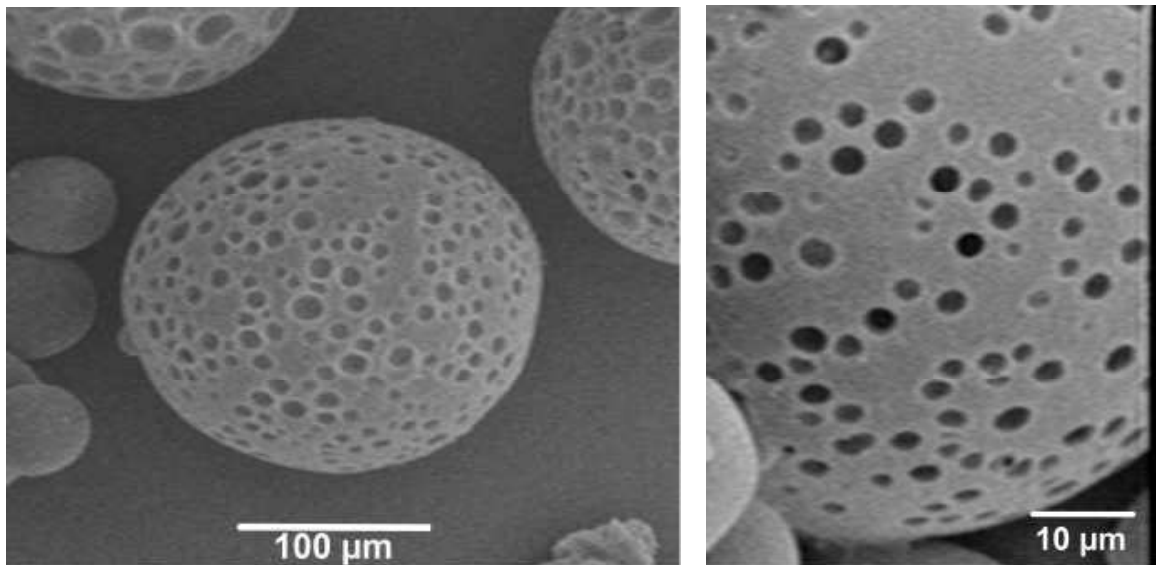
Später wurde dieses Syntheseverfahren verändert, da es die gleichen Probleme wie beim S-Pulver in Kap. 5 aufwarf: Wie dort konnte die Tinte nur mit dem unzureichenden Rest-BPO polymerisiert werden, das die Tintenpolymerisation zu langsam gestaltete. Deshalb wurden die SP-Perlen wie die E-Perlen in Kap. 6 mit BPO ausgestattet. Es wurde dem Monomer beigemischt und die Suspensionspolymerisation wurde mit BCHPC als Initiator bei 50 °C gefahren (Tab. 8.1), wobei



das BPO intakt blieb. Die Produkte wurden schonend bei 40 °C getrocknet und vom Poren befreit. Bei Heptanol und Octanol dauerte dies mehrere Tage.

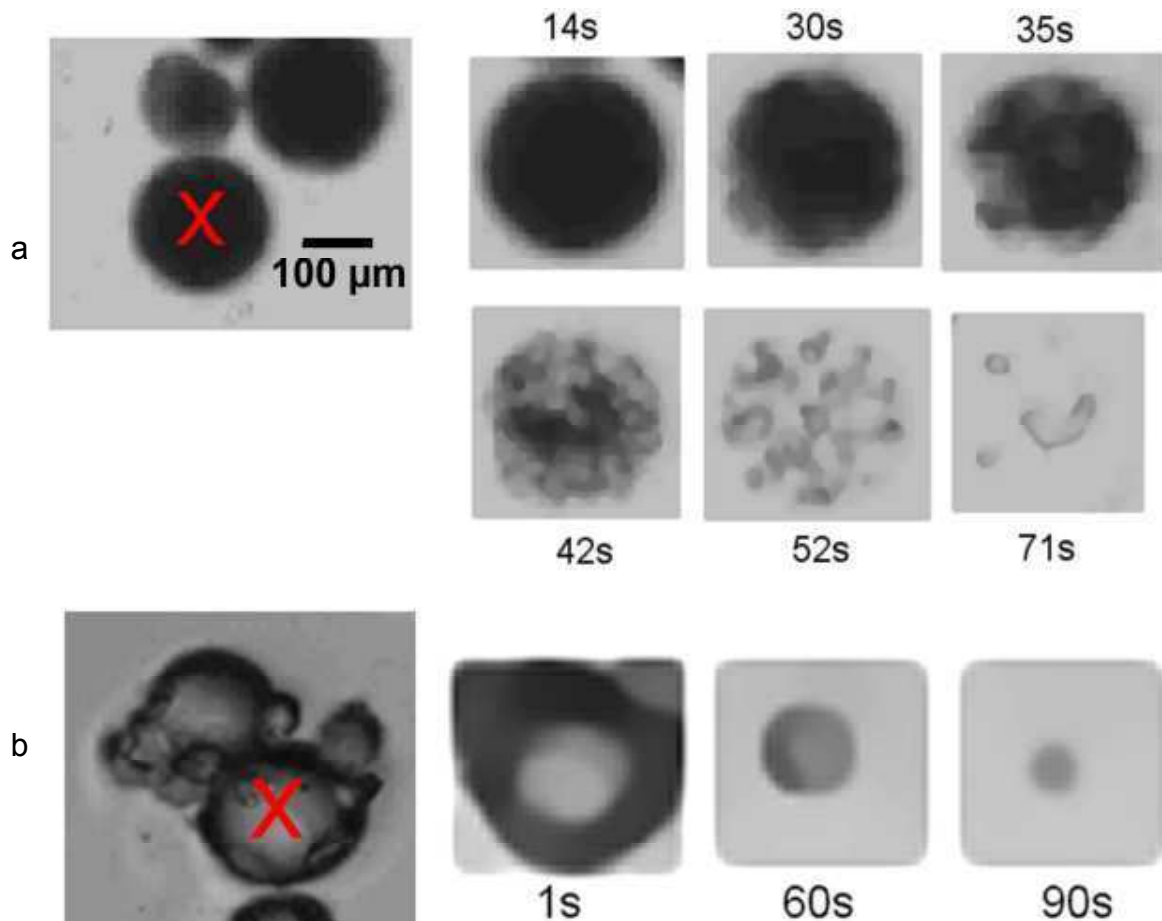
## 8.2 Ebenmäßige Porenstrukturen

SP-Perlen wie in Abb. 8.1 gelangen bei 75 °C mit  $w_{PG} = 43$  Gew% Cyclohexan. Sie zeichneten sich wie die S-Perlen durch perfekte Kugelgestalt und durch eine ebenmäßige Verteilung von Kugelporen aus (Abb. 8.3).



*Abb. 8.3. Poröse Perle mit  $w_{PG} = 43$  Gew% Cyclohexan (75 °C, REM).*

In BzMA löste sich dieses SP-Pulver in 1-2 min auf, ebenso wie das E-Pulver und das in Kap. 5.3.2 erwähnte PBzMA-Pulver. In Abb. 8.4 wird das Auflösen einer SP-Perle mit dem einer PBzMA-Perlen unter BzMA verglichen. Die Mechanismen sind völlig verschieden. Die SP-Perle wurde vom BzMA regelrecht gesprengt (Abb. 8.4a), während sich die PBzMA-Perle nach dem Mechanismus in Abb. 5.14c allmählich verkleinerte, dabei aber kompakt blieb (Abb. 8.4b).



*Abb. 8.4. Auflösen von Einzelperlen unter BzMA:  
(a) poröse Perle (Abb. 8.3), (b) PBzMA-Perle (Abb. 5.18).*

Offenbar sind die Poren in der SP-Perle miteinander verbunden. Das BzMA durchdringt das poröse Kanalsystem und löst das PMMA an, wobei Quelldruck entsteht, der die Perle sprengt. Dies beweist vor allem das Bild für 52 s in Abb. 8.4a. Es dokumentiert den Moment, in dem die Perle fast überall zugleich vom Quelldruck in Stücke zersprengt wurde, die sich dann schnell ganz auflösten.

Die poröse Perlenstruktur in Abb. 8.3 gelang jedoch nur in diesem einen Fall so perfekt. Mit Octanol als Porogen entstanden die Perlen in Abb. 8.5a, die nicht ganz kugelförmig waren, vermutlich deswegen, weil das polarere Octanol die Perlen mit einer dünnen Oberflächenschicht überzog. Die Oberfläche war auch sehr porenarm. Das Bild in Abb. 8.6 beweist aber, dass im Innern der Perlen die gleiche ebene Porenstruktur wie in Abb. 8.3 vorherrschte.

Abb. 8.5.  
Poröse Perlen  
mit  $w_{PG} = 43$  Gew%  
Octanol (75 °C, REM).

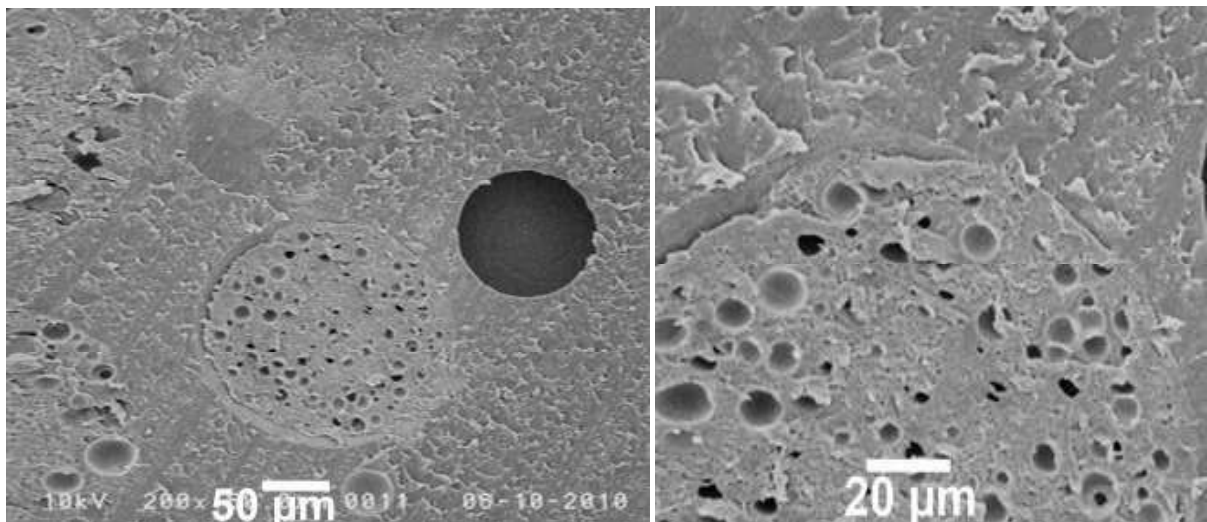
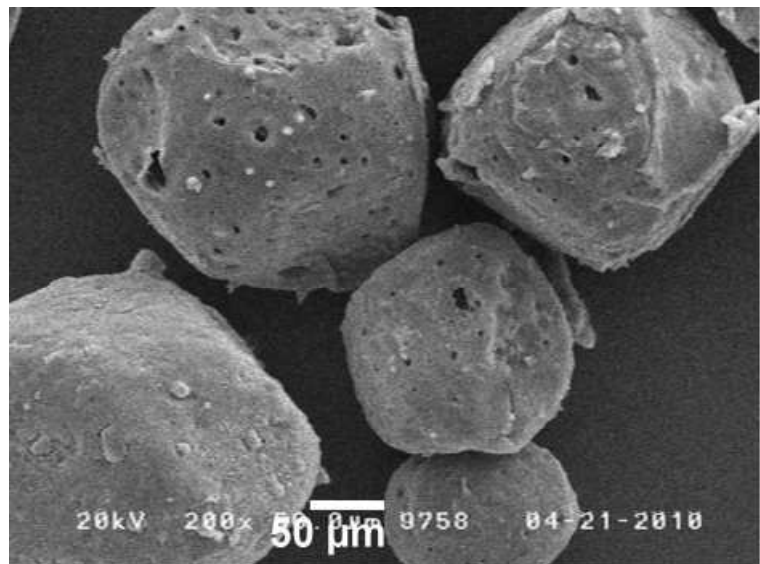


Abb. 8.6. Durchschnitt durch eine Perle des Typs in Abb. 8.5 (REM).

Diese Perlen wurden deshalb ebenfalls schnell zersprengt. In Abb. 8.7 ist jedoch ein Detail auffällig: Beim Auflösen der Perle stiegen Luftblasen auf, die andeuteten, dass das BzMA nicht ganz in den Kern der Perle gedrungen war, so dass dort im Moment des Zersprengens noch Luftporen vorhanden waren.

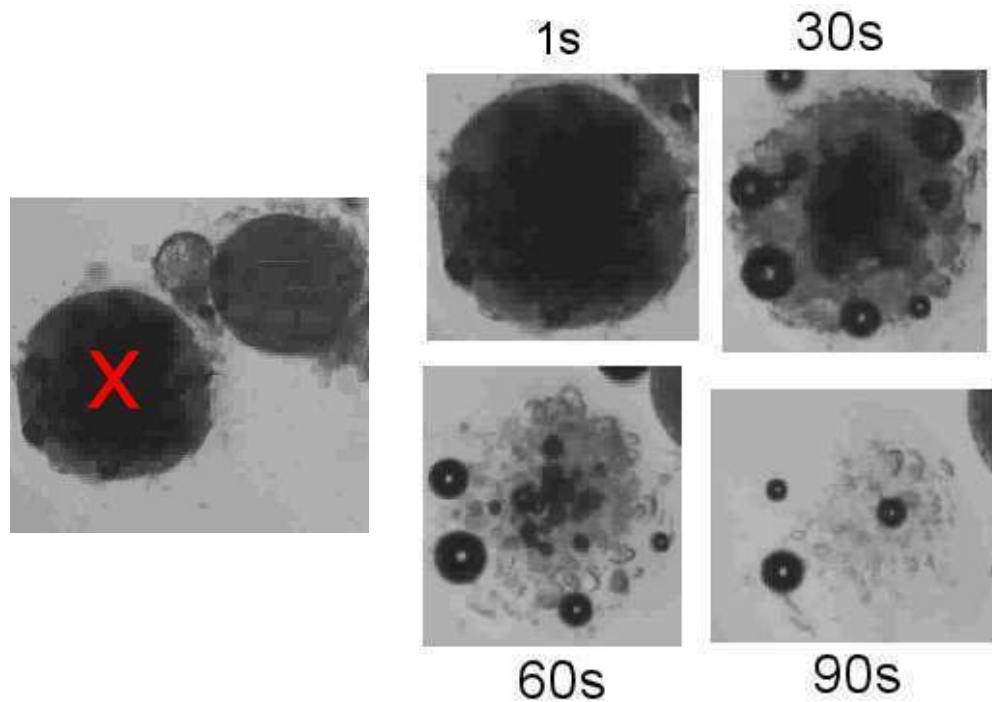


Abb. 8.7. Auflösen einer Einzelperle des Typs in Abb. 8.5 unter BzMA.

In Abb. 8.8 wird noch der Effekt des Porogehalts gezeigt. Weniger Porogen führte zu runderen und kleineren Poren.

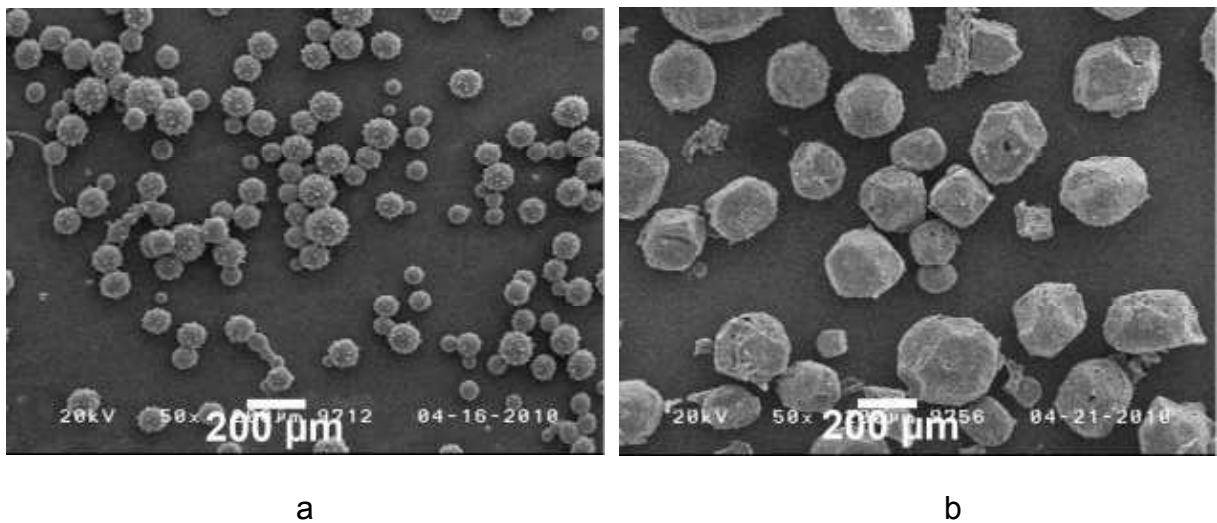


Abb. 8.8. Poröse Perlen mit (a)  $w_{PG} = 22.5$  Gew% und (b)  $w_{PG} = 43$  Gew% Octanol (75 °C, REM).

### 8.3 Kernschale-Strukturen

SP-Perlen, die wie im vorigen Abschnitt mit  $w_{PG} = 43$  Gew% Cyclohexan hergestellt wurden, aber nicht bei 75 °C, sondern bei 50 °C, lieferten nicht die gleiche Porenstruktur. In der Aufsicht (Abb. 8.9) ähnelten sie den Perlen mit Octanol in Abb. 8.5. Sie wiesen jedoch überhaupt keine Oberflächenporen auf. Wie Abb. 8.10 zeigt, war die Oberfläche glatt und von feinen Rissen durchzogen.

Abb. 8.9.  
REM: Perlen mit  
 $w_{PG} = 43$  Gew%  
Cyclohexan (50 °C, REM).

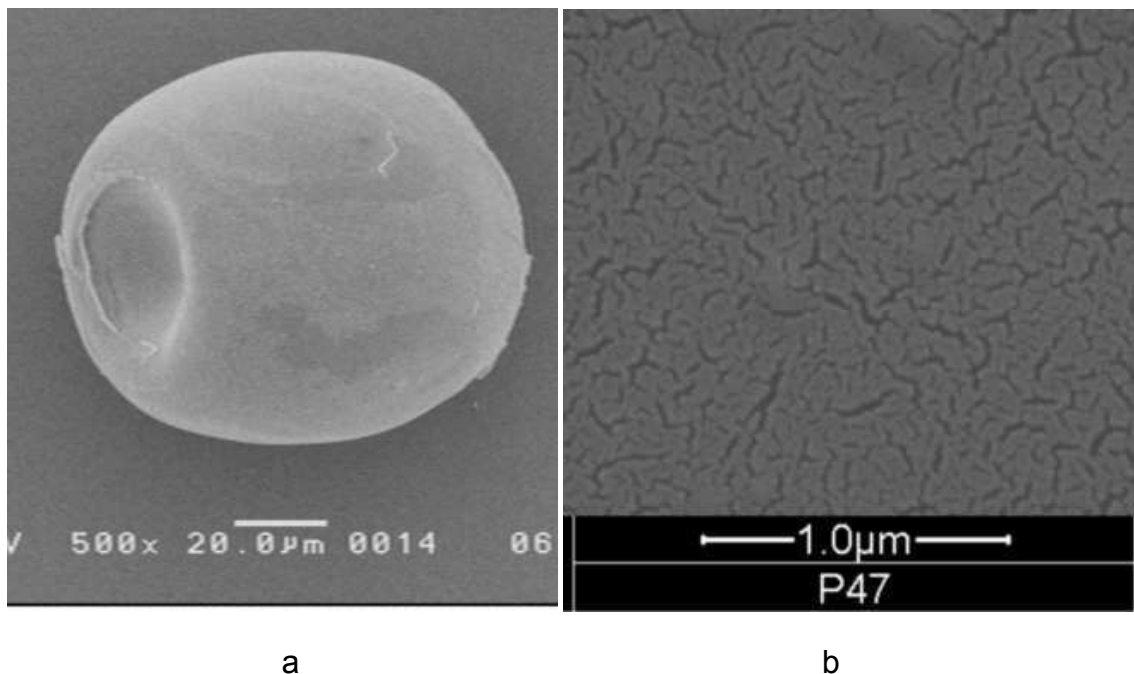
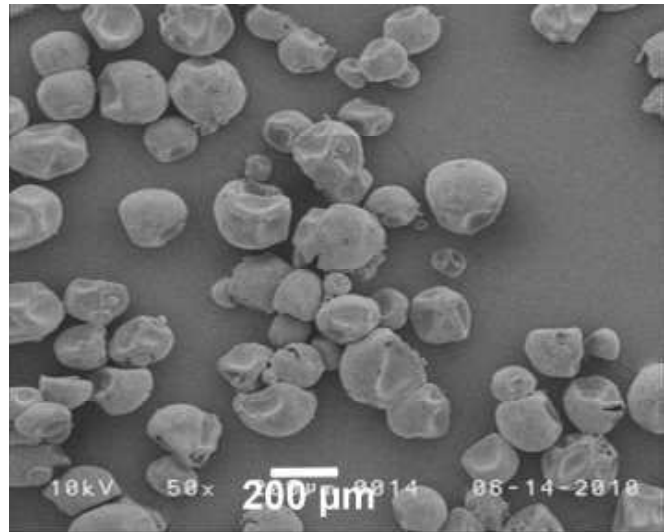
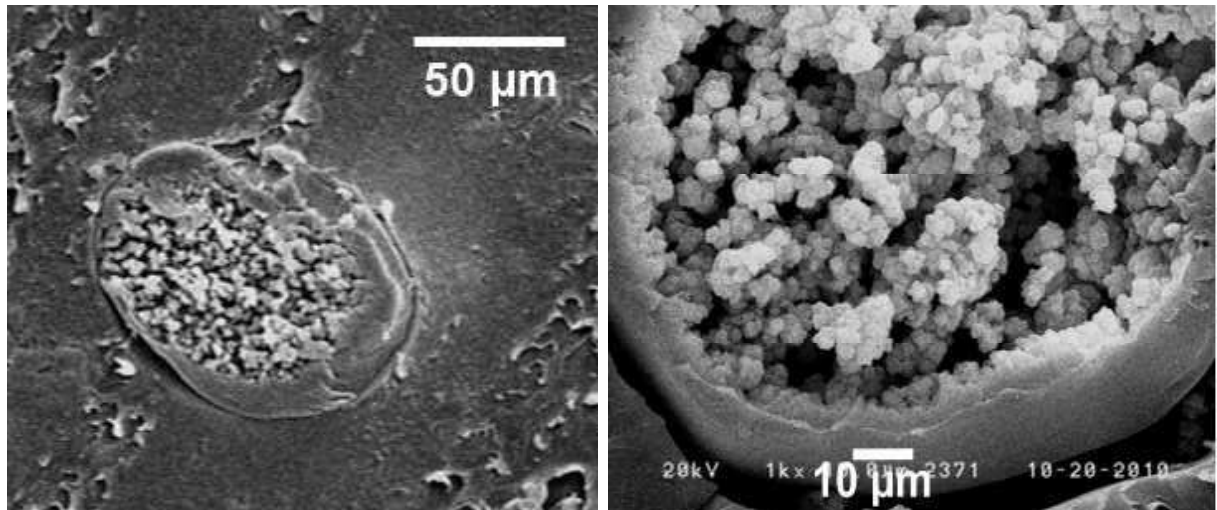
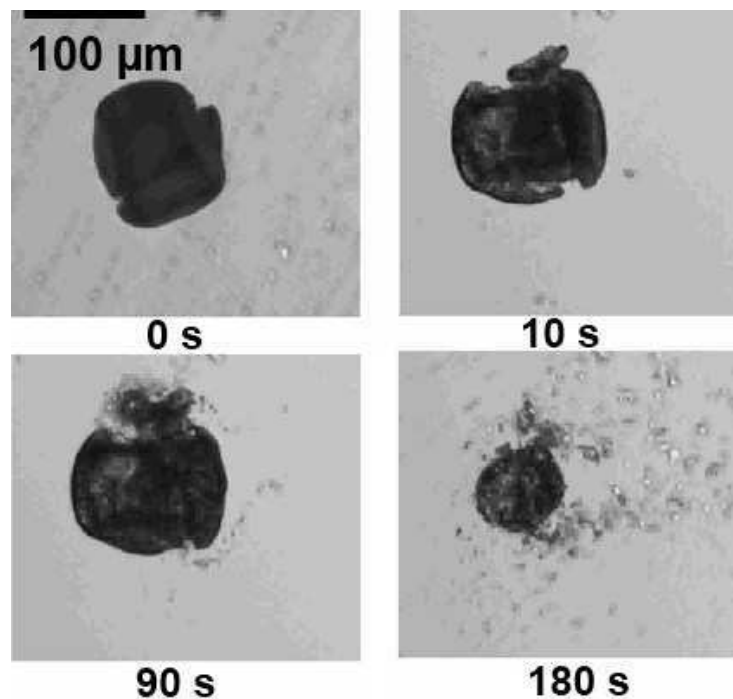


Abb. 8.10. REM: Vergrößerungen aus Abb. 8.9: (a) Aufsicht und (b) Oberfläche.

In Abb. 8.11 wird deutlich, dass das Porogen Cyclohexan in diesen Perlen nicht *ebenmäßig* verteilt war. Die Perlen bestanden aus einer dicken, kompakten PMMA-Schale und einem entsprechend porogenreicheren Kern, der mit globulären PMMA-Partikeln gefüllt war. Offenbar entstand diese Kernschale-Architektur aufgrund von bei 50 °C verstärkter Inkompatibilität des Cyclohexans mit dem PMMA: Das unpolarere Cyclohexan zog sich in den Kern zurück und das polarere MMA-PMMA-Gemisch wanderte an die Wasseroberfläche.

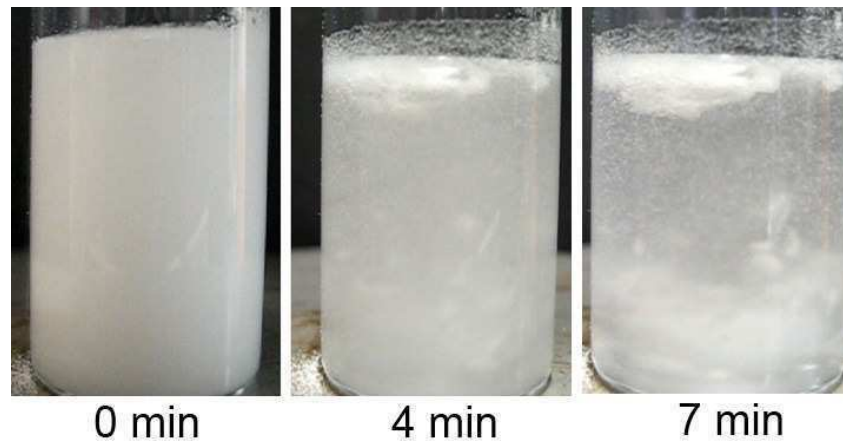


*Abb. 8.11. Durchschnitt durch eine Perle des Typs in Abb. 8.9 (REM).*



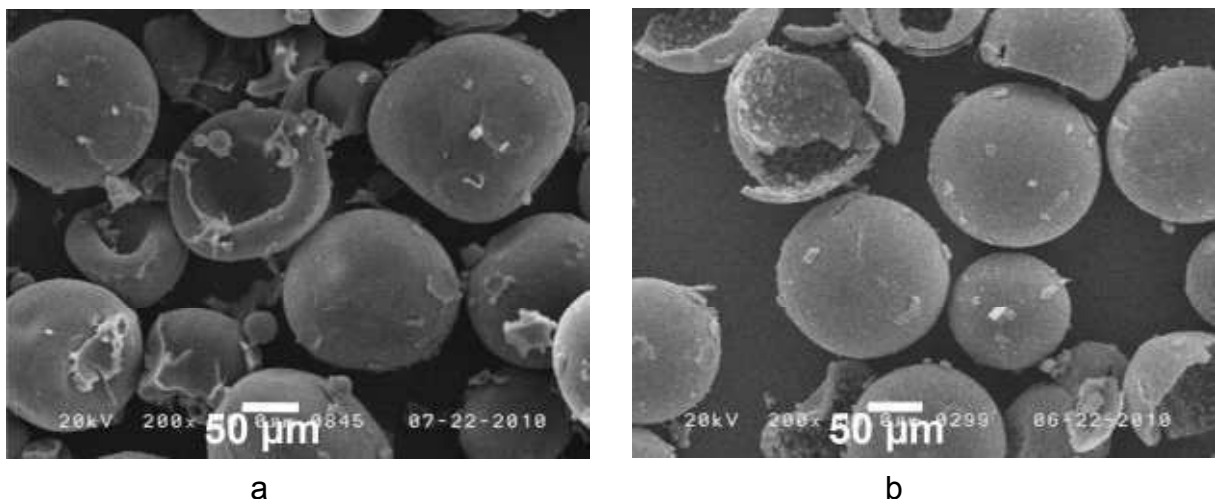
*Abb. 8.12. Auflösen einer Einzelperle des Typs in Abb. 8.9 unter BzMA.*

Diese Perlen lösten sich in einem zweistufigen Prozess auf. Wie Abb. 8.12 zeigt, wurde erst die PMMA-Schale aufgebrochen. Dadurch wurden die PMMA-Partikel im Kern frei und lösten sich wie in Abb. 8.4a schnell auf. Die Bruchstücke der Schalen blieben dabei allerdings übrig. Wie Abb. 8.13 zeigt, waren sie auch nach 7 min noch nicht aufgelöst. Dies Pulver kann somit nicht als schnell auflösbar klassifiziert werden.



*Abb. 8.13. Auflösen des PS-Pulvers in BzMA.*

Als der Porogehalt weiter erhöht wurde, verstärkte sich die Kernschale-Struktur noch. In MMA-Cyclohexan-Gemischen mit  $50 < w_{PG} < 60$  Gew% zog sich das Cyclohexan ganz auf den Kern zurück, so dass Hohlkugeln entstanden (Abb. 8.13).



*Abb. 8.13. Hohlperlen mit Cyclohexan (50 °C),  $w_{PG}$ : (a) 50 und (b) 60 Gew% (REM).*



Die Hohlstruktur kann aus dem Volumenanteil des Porogens  $\phi_{PG}$  berechnet werden. Der relative Radius des Hohlkerns  $r_{core}$  und die Dicke der Schale  $a_{shell}$  ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \frac{r_{core}}{r_{bead}} &= \sqrt[3]{\frac{V_{core}}{V_{bead}}} = 1 - \frac{a_{shell}}{r_{bead}} \\ \frac{V_{core}}{V_{bead}} &= \phi_{PG} \rightarrow \frac{a_{shell}}{r_{bead}} = 1 - \sqrt[3]{\phi_{PG}} = 16\% \end{aligned} \quad (8.3)$$

Der angegebene Wert, der für  $\phi_{PG} = 60 \text{ Vol\%}$  ( $w_{PG} = 50 \text{ Gew\%}$ ) gilt, beschreibt die Schale in Abb. 8.13b gut.

Die GPC-Kurven in Abb. 8.14 belegen einen mechanistisch interessanten Befund zur Polymerisationskinetik. Die PMMA-Ketten in den ebenmäßig porendurchsetzten Perlen weisen Molmassen auf, die für Lösungspolymerisate typisch sind, während die in den Kernschale-Perlen vom Trommsdorff-Effekt verlängert sind. Daraus sind verschiedene Zustände während der Suspensionspolymerisation ablesbar: Im ersteren Fall bei  $75^\circ\text{C}$  blieb das MMA-PMMA-Cyclohexan-Gemisch offenbar lange homogen und deshalb dünnflüssig, im letzteren Fall bei  $50^\circ\text{C}$  trennte sich das Cyclohexan früh ab, so dass die MMA-PMMA-Phase dem Trommsdorff-Effekt unterlag.

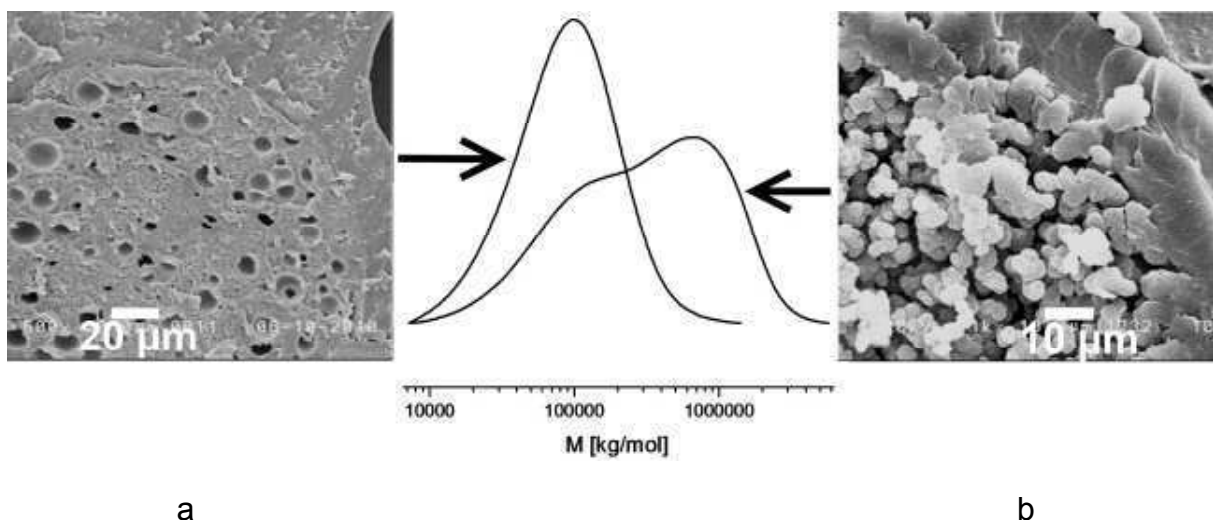
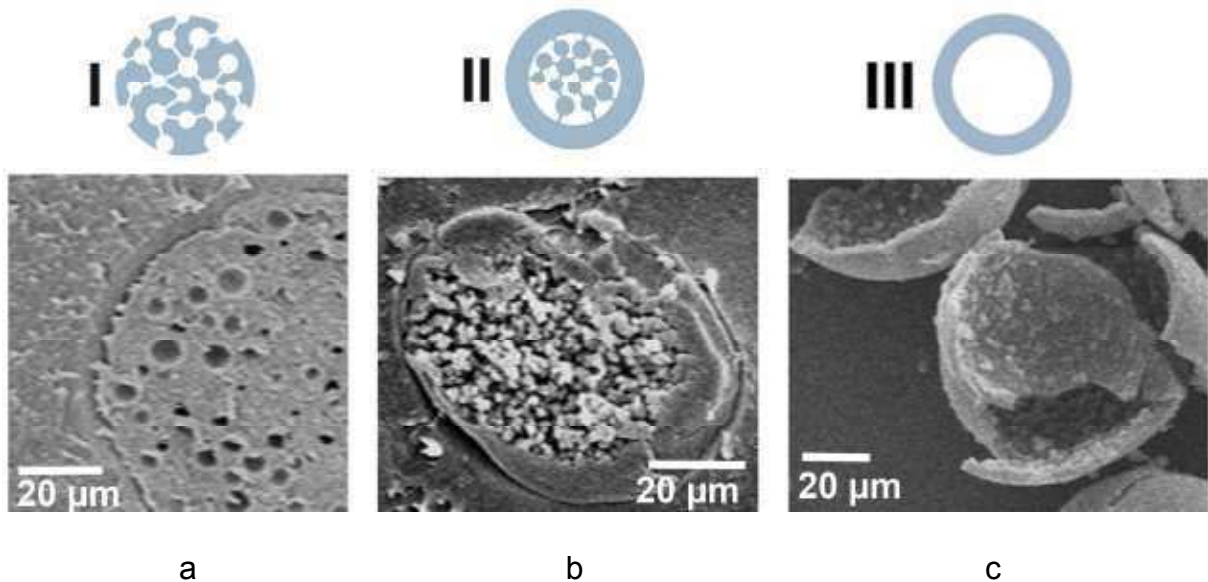


Abb. 8.14. Durchschnitt der Typen in (a) Abb. 8.6 und (b) Abb. 8.11 (REM) und die dazugehörigen GPC-Kurven.



## 8.4 Strukturtypen

Drei beobachtete Strukturtypen sind in Abb. 8.15 zusammengestellt. Die Poren waren in den Perlen entweder ebenmäßig verteilt (I) oder auf den Kern konzentriert, wobei dieser entweder noch PMMA enthielt (II) oder nicht (III).



*Abb. 8.15. Strukturtypen der porösen SP-Perlen:  
(a) Abb. 8.6, (b) Abb. 8.11 und (c) Abb. 8.13b (REM).*

Der Typ SP-I ähnelt den Aggregatkörnern des E-Pulvers (Kap. 6). Beide zeichnen sich durch eine gleichmäßige innere Porosität aus (Abb. 6.4d und Abb. 8.6). Beide lösten sich auch ähnlich schnell auf, wobei die Mechanismen etwas verschieden waren (Abb. 6.11 und Abb. 8.4a). Ein Unterschied ist, dass die SP-I-Perlen rund sind, die E-Perlen aber irregulär (Abb. 6.4 und Abb. 8.3).

Der Typ SP-II ähnelt eher dem Gemisch des SE-Pulvers (Kap. 7). Beide enthalten einen schwer löslichen Anteil, beim SE-Pulver die großen S-Perlen, beim SP-II-Pulver die kompakten Schalen, und einen schnell auflösbaren Anteil, beim SE-Pulver die E-Nanoperlen und beim SP-II-Pulver die Nanopartikel im Kern. Ein Unterschied ist, dass die E-Aggregatkörner im SE-Pulver frei liegen, während die Nanopartikel im SP-II-Pulver erst nach dem Aufbrechen der Schalen freigesetzt werden.

## 8.5 Vernetzte Perlen

Der Frage wurde nachgegangen, warum das PMMA im Kern so auffällig in Form von globulären Nanopartikeln entstand. In der Literatur finden sich dafür Parallelen. PVC fällt zum Beispiel während der Suspensionspolymerisation in den Monomertropfen seines Monomers Vinylchlorid in der gleichen Weise aus. Die globuläre PVC-Struktur ist die Basis der einmaligen Füllbarkeit des PVC mit Weichmachern<sup>[116]</sup>. Auch beim PMMA, das in der Regel wie beim S-Pulver kompakte Suspensionsperlen bildet (Abb. 5.4), sind globuläre Strukturen bekannt, wenn die Perlen während der Polymerisation vernetzt werden<sup>[93]</sup>.

Dies wurde geprüft. PMMA-Perlen wurden nach dem Verfahren in Kap. 5.1 ohne Porogen, aber mit dem Vernetzer Allylmethacrylat (ALMA) synthetisiert. Die Perlen in Abb. 8.16 ähneln mit einer Außenschale und einem globulären Kern in der Tat sehr denen in Abb. 8.10 und Abb. 8.11. Beide Strukturen resultieren offenbar aus einer Polymerisation, die zugleich an vielen Stellen unabhängig voneinander nukleiert wird. Sowohl die Vernetzungskeime als auch die Keime im Porogen rufen das gleiche Endprodukt hervor.

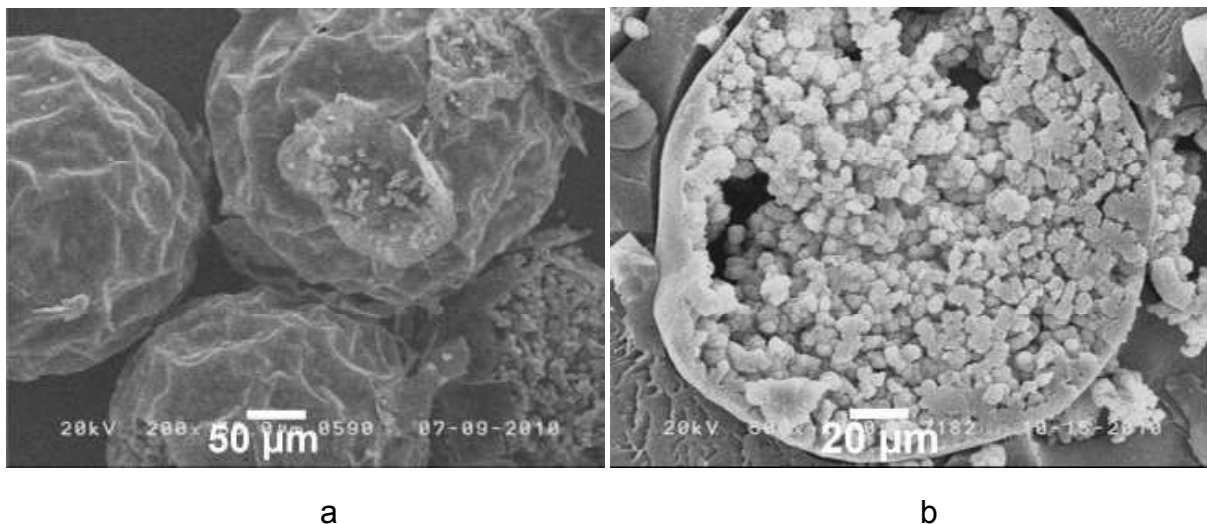


Abb. 8.16. PMMA-Perlen mit Vernetzer ALMA: (a) Aufsicht und (b) Durchschnitt.

## 8.6 Rakelschichten

Die kugelrunden SP-I-Perlen (Abb. 8.3) lieferten ebenso dichte Rakelschichten wie das S-Pulver (Abb. 5.13). Die unrunder SP-II-Perlen (Abb. 8.9) bildeten etwas weniger perfekte, aber immer noch zufriedenstellende Schichten (Abb. 8.17).



*Abb. 8.17. Kugelgestalt der PS-Perlen.*

Die Schüttdichten waren aber naturgemäß in beiden Fällen sehr niedrig. Zu der äußeren Porosität (Gl. 5.1), die im Bereich von  $45 < \varphi_{\text{pore}} < 50 \text{ Vol\%}$  lag (S-Pulver:  $\varphi_{\text{pore}} = 53 \text{ Vol\%}$ ), kam die hohe innere Porosität  $\varphi_{\text{PG}}$  der Perlen, woraus sich insgesamt eine hohe Porosität von

$$\varphi_{\Sigma} = \varphi_{\text{pore}} + \varphi_{\text{PG}}(1 - \varphi_{\text{pore}}) \cong 75 \text{ Vol\%} \quad (8.3)$$

Der Wert gilt für das SP-I-Pulver mit den runden Perlen. Seine Schüttdichte lag bei nur 37 Gew%, noch niedriger als die des E-Pulvers.

---

## 8.7 Drucktests

Mit den SP-Pulvern konnten deshalb wie mit dem E-Pulver keine zufriedenstellenden 3D-Druckkörper hergestellt werden. Sie sollten die Eigenschaften des SE-Pulvers (Kap. 7) in einer einzigen Komponente vereinigen. Ihre Perlen sollten rund sein wie die S-Perlen und saugfähig wie die porösen E-Aggregatkörner, und sie sollten BPO enthalten, das beim SE-Pulver in den E-Perlen eingebaut war. All dies zusammen gelang aber nicht.

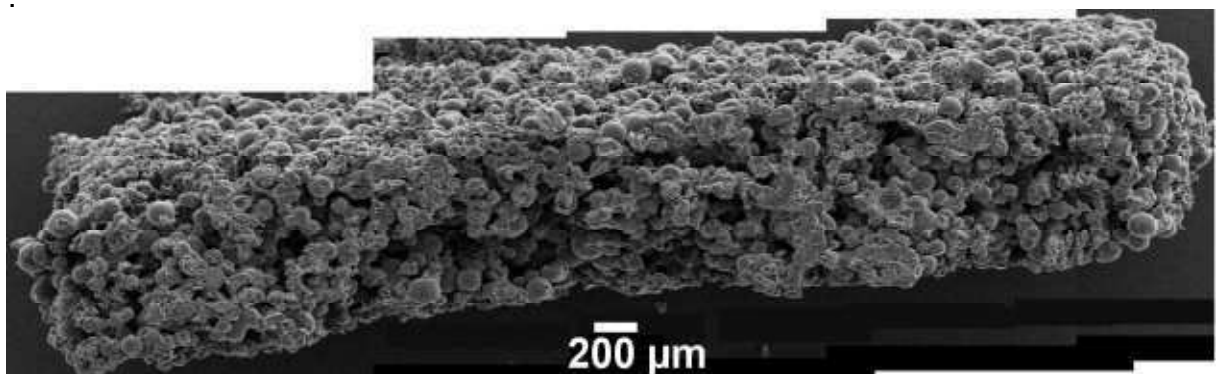
Bei den SP-I-Pulvern gab es zwei Ausschlusskriterien. Erstens konnten sie nur bei 75 °C hergestellt werden und enthielten deshalb kein BPO, weshalb sie prinzipiell für den 3D-Druck ausschieden. Zweitens wären sie aber, auch wenn dieses Problem behoben worden wäre, nicht als Ersatz für das SE-Pulver in Frage gekommen, weil sie sich eher wie das E-Pulver verhielten. Die SP-I- und E-Druckkörper wiesen genau die gleichen Defizite auf. Die Pulver mussten mit zu viel Tinte gefüllt werden, die irregulär zerlief und keine kohärenten Druckkörper zuließ (Abb. 6.21). Dieser Effekt der übermäßigen Zerlaufens der Tinte war zu Beginn dieser Arbeit nicht vorhergesehen worden. Er disqualifizierte leider die E- und SP-I-Pulver.

In dieser Situation erschien das BPO-haltige SP-II-Pulver, das bei 50 °C entstand, wie ein Glücksfall. Seine Perlen mit ihrer kompakten Schale und den Nanopartikeln im Kern schienen das SE-Pulver nachzustellen. Mit diesem SP-II-Pulver wurden Druckversuche unternommen. Sie verliefen aber enttäuschend. Der Quaderkörper in Abb. 8.18 und sein Durchschnitt in Abb. 8.19 lassen eindeutig die einzelnen Perlen erkennen. Die Perlenschalen wurden beim Druck offenbar nicht schnell genug nach Abb. 8.12 aufgebrochen und setzten zu wenig BPO frei. Die Bilder gleichen denen des S-Pulvers (Abb. 5.23 und Abb. 5.26). Das SP-II-Pulver war somit eher dem S- als dem SE-Pulver vergleichbar.

Diese Versuche bestätigten die überlegene Qualität des SE-Pulvers. Dieses ist wegen der E-Körner sofort saugfähig und hat wegen der S-Perlen eine hohe Schüttdichte, weshalb es weniger Tinte braucht. Außerdem hindern die S-Perlen das Zerlaufen des Gemischs aus der Tinte und dem E-Polymer (Abb. 7.5). Beim SP-II-Pulver ist die Schüttdichte niedriger und die saugfähigen Nanopartikel in den Perlen werden erst nach Aufbrechen der Schalen frei.



*Abb. 8.18. Quaderkörper aus dem SP-Pulver und BzMA als Tinte ( $D=200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}}=400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}}=100/\text{s}$ ,  $R_{\text{Print}}=2.5\text{mm/s}$ ).*



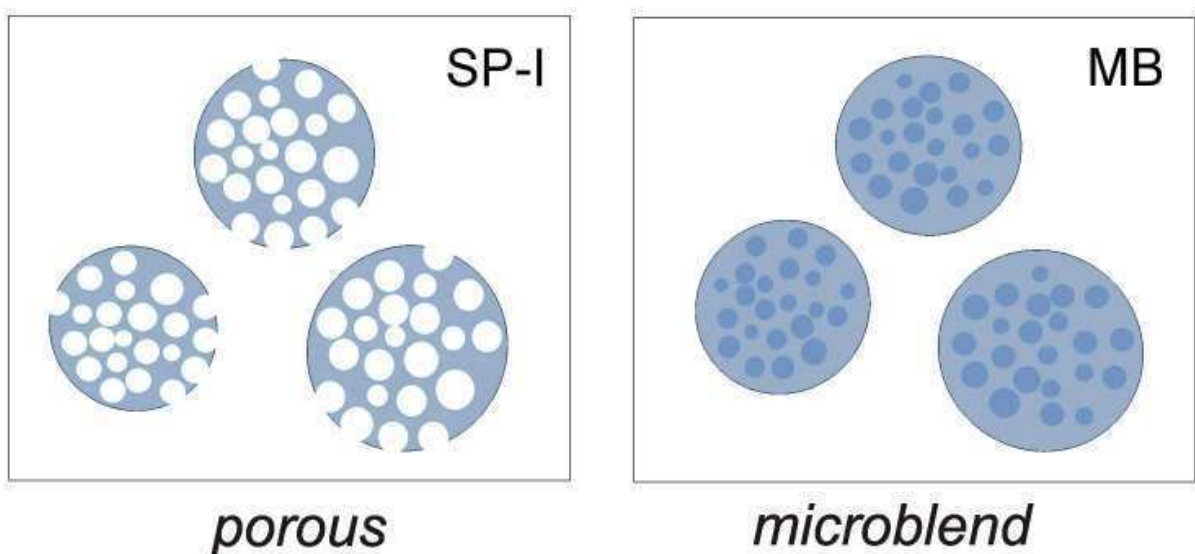
*Abb. 8.19. Durchschnitt durch den Körper aus Abbildung 8.18.*

---

## 9 MB-Pulver

---

Die SP-I-Pulver lösten sich wegen ihrer internen Porosität schnell auf, lieferten aber aus dem gleichen Grund Rakelschichten zu geringer Schüttdichte, in denen die Tinte beim 3D-Druck zu stark verlief. Deshalb boten sich Mikroblends (MB) an, in denen die Poren durch ein schnell aufsaugendes Polymer ersetzt sind. Als solches wurde das elastomere Polybutylacrylat (PBA) mit einer Glas temperatur von  $-55\text{ °C}$  gewählt. In Abb. 9.1 sind die Strukturen des SP-I- und des MB-Typs nebeneinander gestellt. Die disperse Phase machte bei beiden ungefähr 40 Vol% aus.



*Abb. 9.1: SP-I-Perlen mit Poren und MB-Perlen mit PBA-Domänen.*

Bei der Suspensionspolymerisation reagierten MMA und Butylacrylat (BA) mit den Copolymerisationsparametern  $r_{\text{MMA}} = 2.37$  und  $r_{\text{BA}} = 0.34$  <sup>[117]</sup>, die besagen, dass MMA bevorzugt mit sich selbst reagiert, BA aber bevorzugt mit MMA. Deshalb bilden sich bei der Copolymerisation bei geringem Umsatz MMA- und beim hohem BA-reiche Ketten. Daher entsteht ein statistisches Copolymer (P(MMAcoBA) mit einer breiten Verteilung der Comonomeranteile.

## 9.1 Synthese

Die Suspensionspolymerisation wurden im Prinzip wie in Kap. 5.1 mit MMA durchgeführt, aber wie in Kap. 8.1 bei 50 °C mit BCHPC als Initiator und mit BPO als Starter der späteren Tintenpolymerisation. In Abb. 9.2 wird die gravimetrisch gemessene Umsatzkurve gezeigt. Die Polymerisation verläuft erst isotherm und langsam, beschleunigt sich dann aber plötzlich wegen des Trommsdorff-Effekts (Abb. 3.4). Diese Polymerisation wurde durch Zugabe von BA im Verhältnis MMA: BA = 2:1 modifiziert (Tab. 9.1).

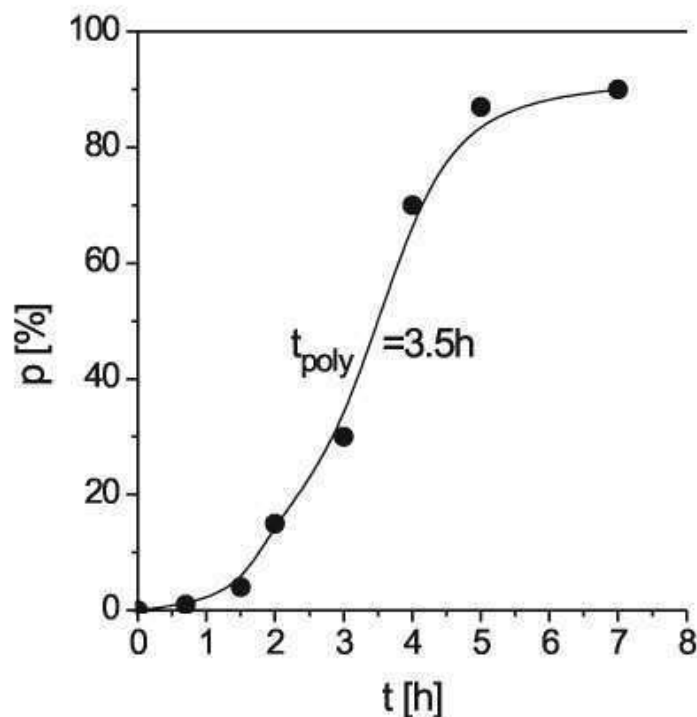


Abb. 9.2. Gravimetrisch gemessene Umsatzkurve der Suspensionspolymerisation von PMMA bei 50°C.

Tab. 9.1. Rezeptur für ein MB-Pulver.

MMA	50 g
BCHPC	0.5 g
Wasser	300 g
KL-Polymer	4 g
BA	25 g
BCHPC	0.4 g
BPO	1 g



Das BA wurde einmal schon zu Anfang, meistens aber verspätet zugesetzt. Dafür wurde die MMA-Polymerisation zu einer Zeit  $t_{BA}$  durch Abkühlen auf Raumtemperatur unterbrochen. Dann wurde das BA in die Suspension gegossen, worauf ihm eine Zeitspanne  $\Delta t_{BA}$  zum Eindringen in die MMA/PMMA-Domänen gelassen wurde. Danach wurde wieder auf 50 °C erwärmt und auspolymerisiert. In Abb. 9.3 sind die Zeitparameter angegeben.

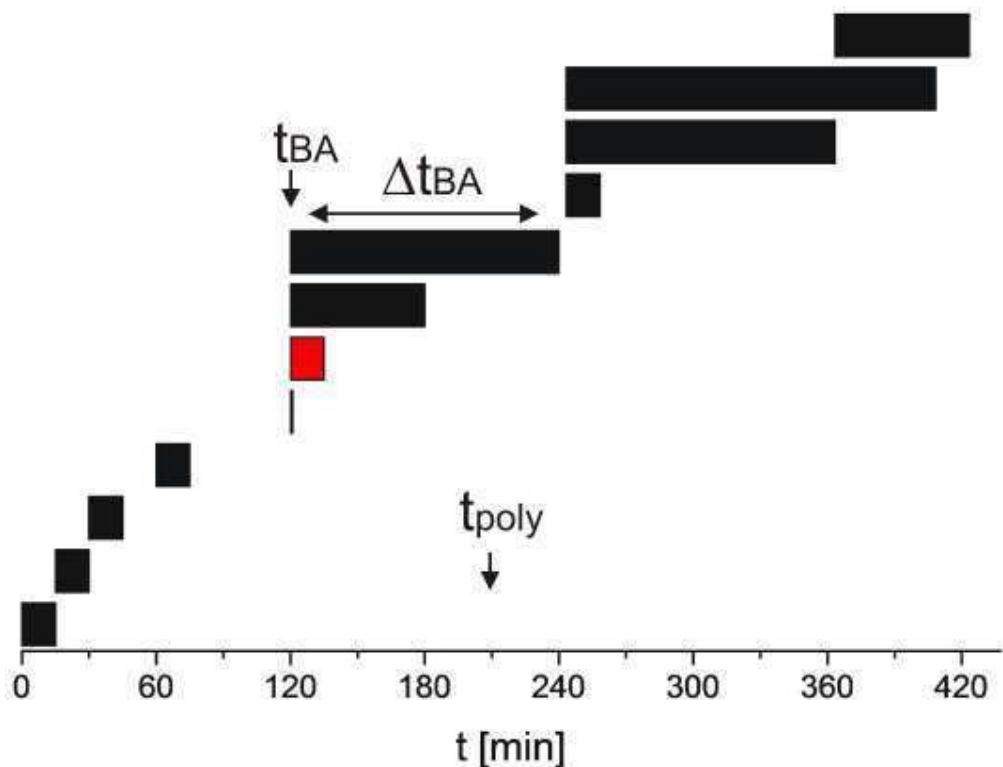
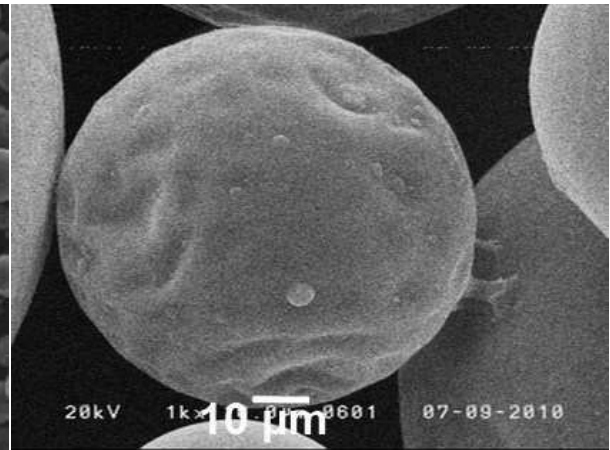
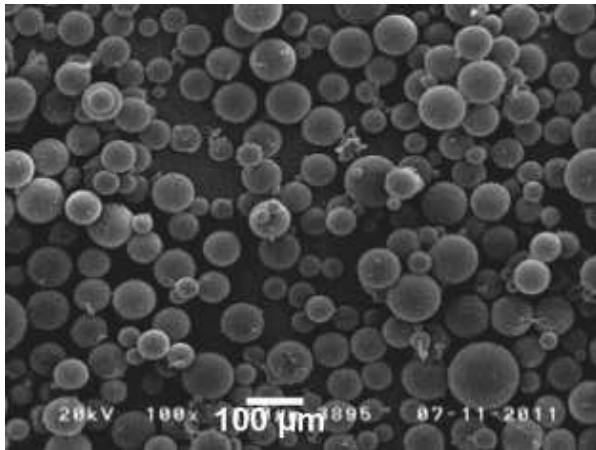
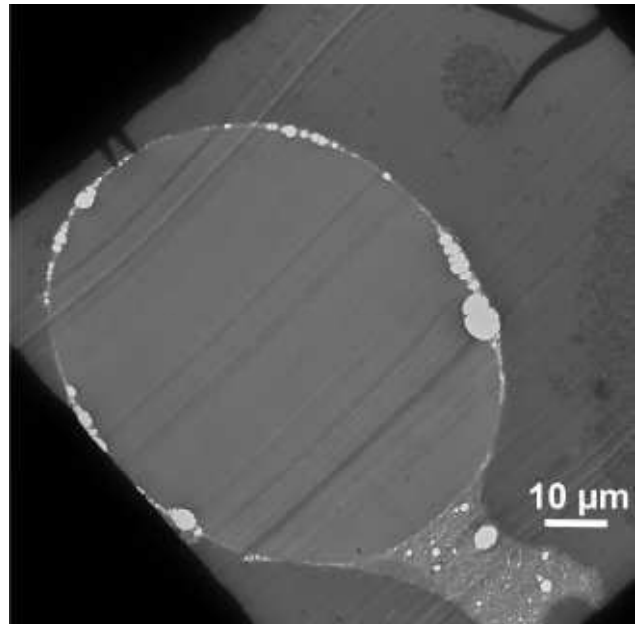


Abb. 9.3. BA-Comonomer: Zugabezeit  $t_{BA}$  und Einwirkzeit  $\Delta t_{BA}$ , rot: Optimum,  $t_{poly}$  aus Abb. 9.2.

Zu frühe Zugabe des BA führte zu statistischen Copolymerprodukten klebriger Konsistenz, deren Perlen keine Phasenstruktur aufwiesen (Abb. 9.4). Bei Zugabe im Optimum  $t_{BA} = 2$  h entstanden die Perlen in Abb. 9.5. Mit REM-Aufnahmen ließ sich kaum eine Struktur erkennen, wohl aber in TEM-Aufnahmen (Abb. 9.5). Die PMMA-Perlen waren mit PBA-Domänen durchsetzt, die ihrerseits eine Innenstruktur aufwiesen. Zuweilen konnten diese Domänen auch schwach in REM-Bildern als Vertiefungen in den Perlenoberflächen entdeckt werden. Wie Abb. 9.7 demonstriert, wurden diese Vertiefungen nach kurzem Kontakt mit der BzMA-Tinte deutlicher sichtbar.

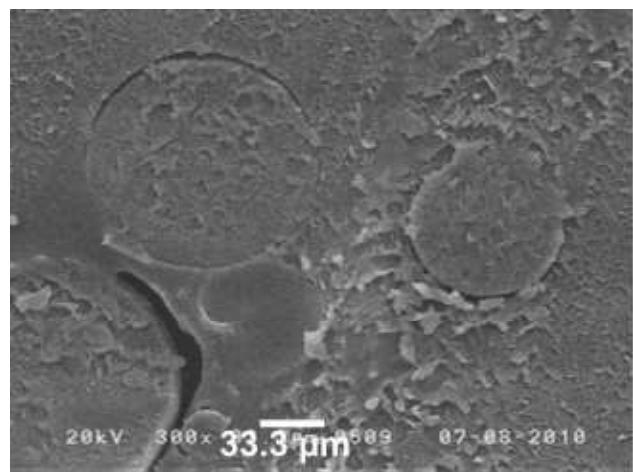


Abb. 9.4.  
MB-Perle,  
Zugabezeit 30 min (REM).



Dennoch existieren acrylatreiche runde Domänen, die die MB-Perlen durchziehen, wie sie in Dünnschnitten im Elektronenmikroskop aus Abb. 9.6 zu erkennen sind.

Abb. 9.5.  
MP-Perlen,  
Zugabezeit 2 h,  
Aufsicht und  
Durchschnitt (REM).



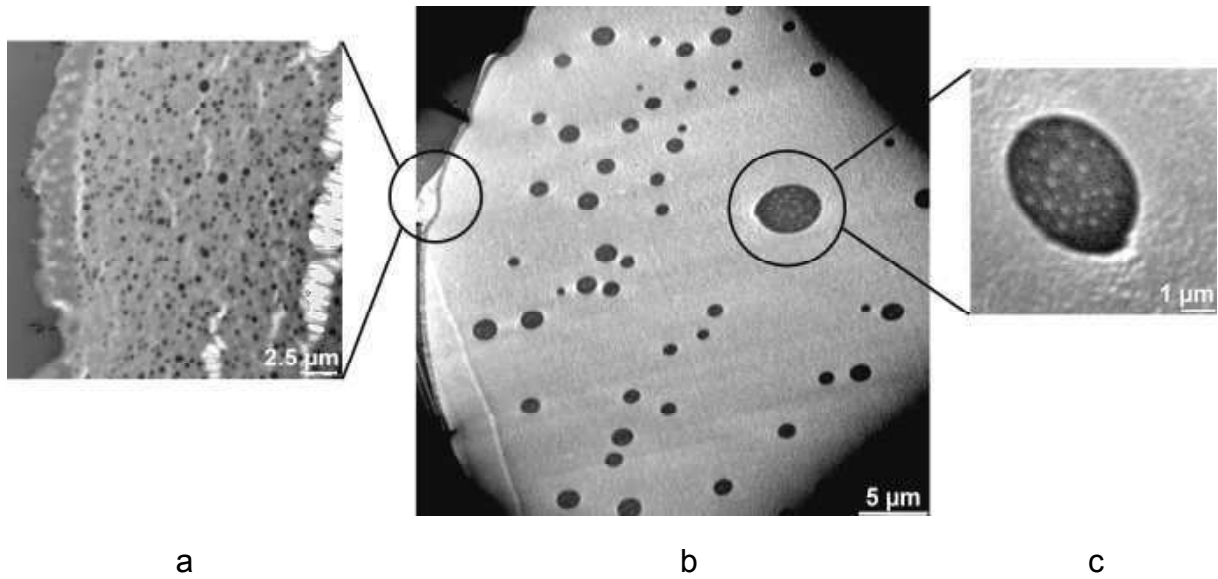


Abb. 9.6. Mikroblend-Struktur der optimalen MB-Perlen (TEM):  
 (a) Perlengrenze, (b) Perleninneres und (c) Vergrößerung einer PBA-Domäne.

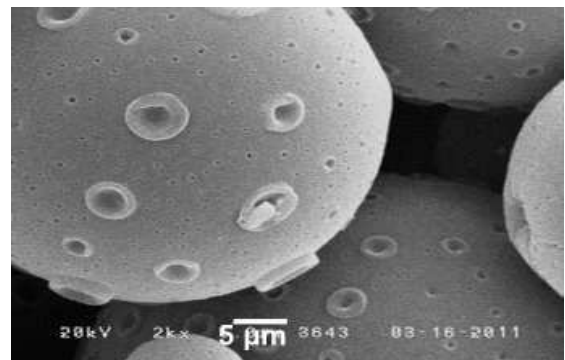
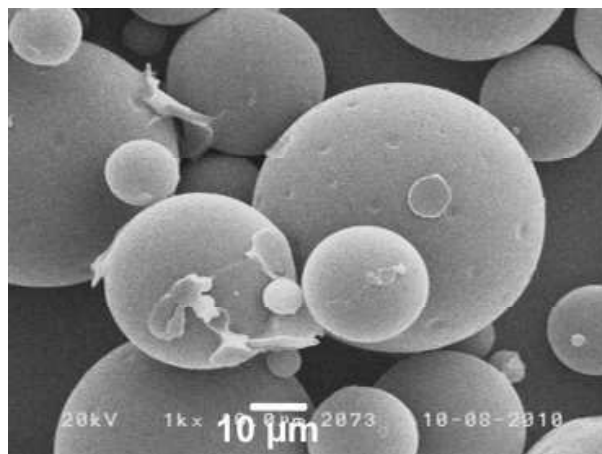
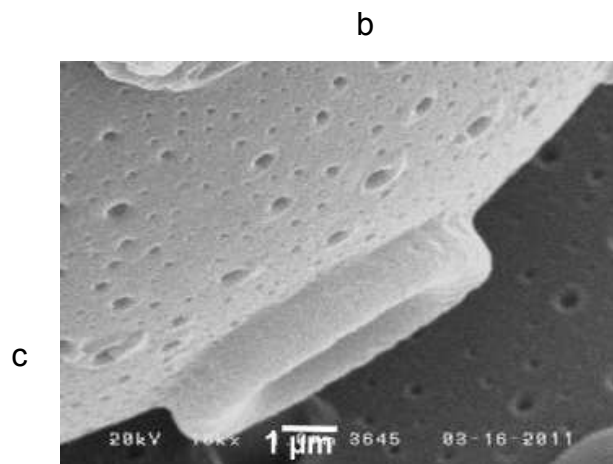
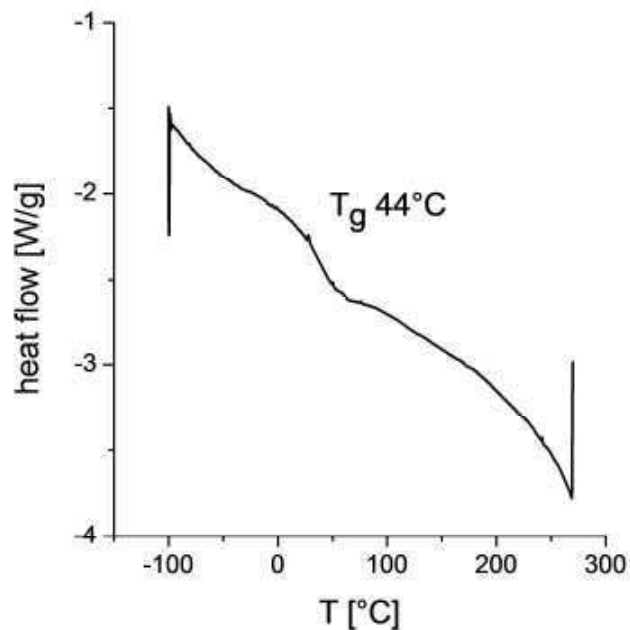


Abb. 9.7.  
 REM-Aufnahmen  
 von MB-Perlen mit  
 (a) Vertiefungen,  
 (b) nach Anlösen verstärkt,  
 (c) Vergrößerung.



Dieses MB-Produkt entsprach allerdings durchaus nicht der gewünschten Struktur in Abb. 9.1 Es bestand nicht aus einem Blend aus PMMA und PBA. Dies beweist erstens die DSC-Kurve in Abb. 9.8, die nur einen einzigen Glasübergang anzeigt, und zweitens auch die geringe Anzahl der PBA-Domänen in Abb. 9.6. Offenbar war überwiegend ein Copolymer P(MMAcoBA) entstanden.

Abb. 9.8.  
DSC-Kurve des  
optimalen Ansatzes  
mit BA-Zugabe nach 2 h.



Dies erklärt sich aus der Copolymerisation. Bei der Zugabe des BA nach 2 h kam die MMA-Polymerisation gerade erst in Schwung ( $t_{BA} < t_{poly}$ , Abb. 9.2), so dass ein MMA:BA-Gemisch von ungefähr 3:2 copolymerisierte. Aus diesem Gemisch trennte sich offenbar erst im Endzustand eine BA-reiche Copolymerfraktion ab, die die Domänen bildete. Vereinfacht kann man somit das optimale Produkt als Copolymer P(MMAcoBA) mit einem kleinen Anteil an PBA beschreiben, das nach Abb. 9.9 zustande kam.

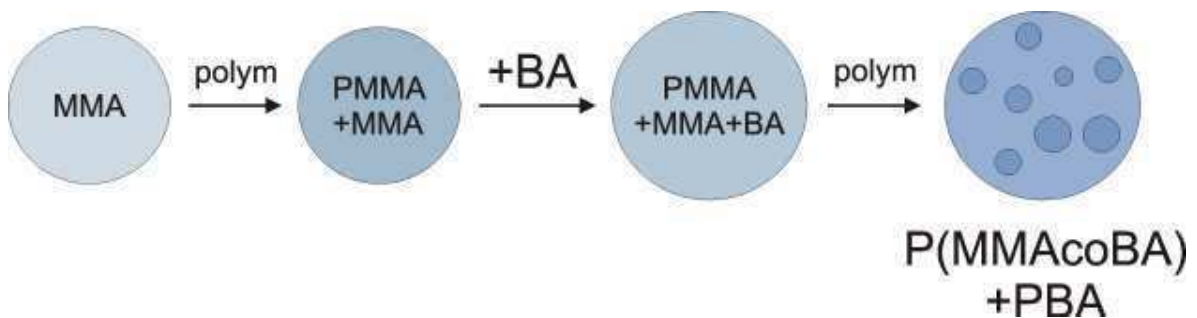
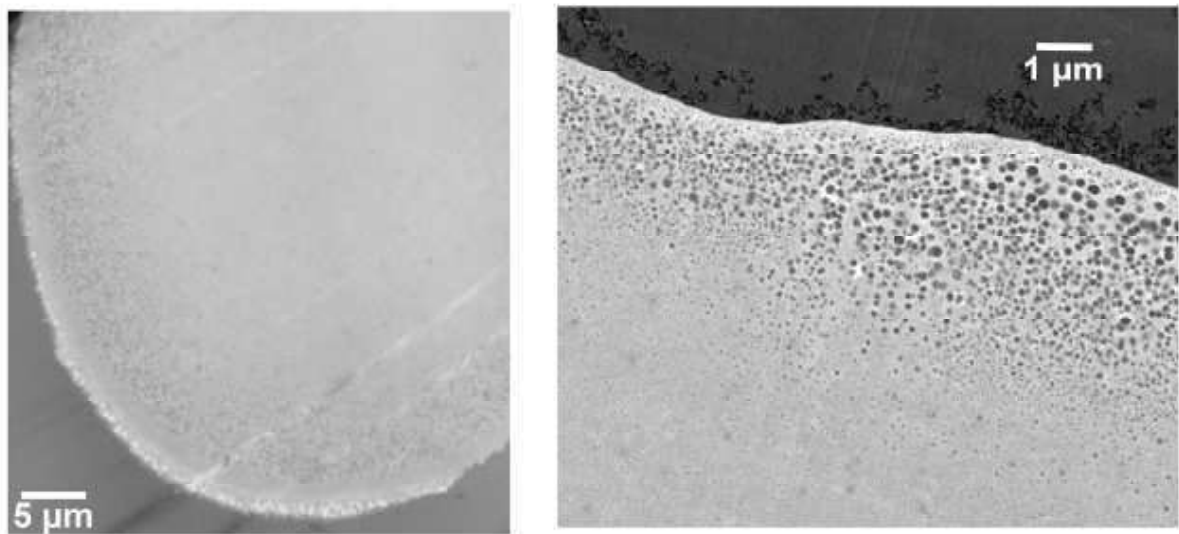


Abb. 9.9. Ablauf der Synthese der optimalen MB-Perlen.

Um der angestrebten Blendstruktur nahekommen zu können, hätte das BA bei höheren Zeiten  $t_{\text{BA}} > t_{\text{poly}}$  zugesetzt werden müssen, bei denen die PMMA-Polymerisation schon vollendet war. Dann wäre ein PMMA/PBA-Blend entstanden. Entsprechende Versuche offenbarten aber ein für die Praxis äußerst hinderliches Problem: Das BA drang extrem langsam in die fertigen und somit festen PMMA-Perlen ein. In Abb. 9.10 ist genau die gewünschte Substruktur aus vielen, dichtliegenden BA-Nanodomänen zu erkennen, aber leider nur nahe der Oberfläche der Perle. Das BA war auch nach 6 h schon kaum in die Perle eingedrungen.



*Abb. 9.10. TEM-Aufnahmen einer MB-Perle, Zugabezeit 6 h.*

---

## 9.2 Rakelschichten

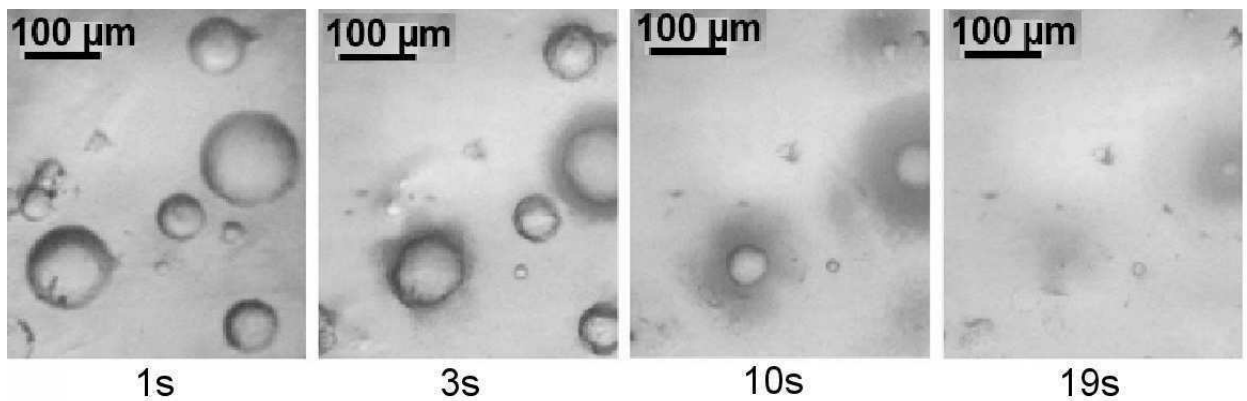
Das optimale MB-Produkt bildete bei einer hohen Schüttdichte von 0.60 kg/L ebenso gute, dichte Rakelschichten wie das S-Pulver (Abb. 9.11).



*Abb. 9.11. Rakelschicht des MB-Pulvers.*

## 9.3 Auflösen

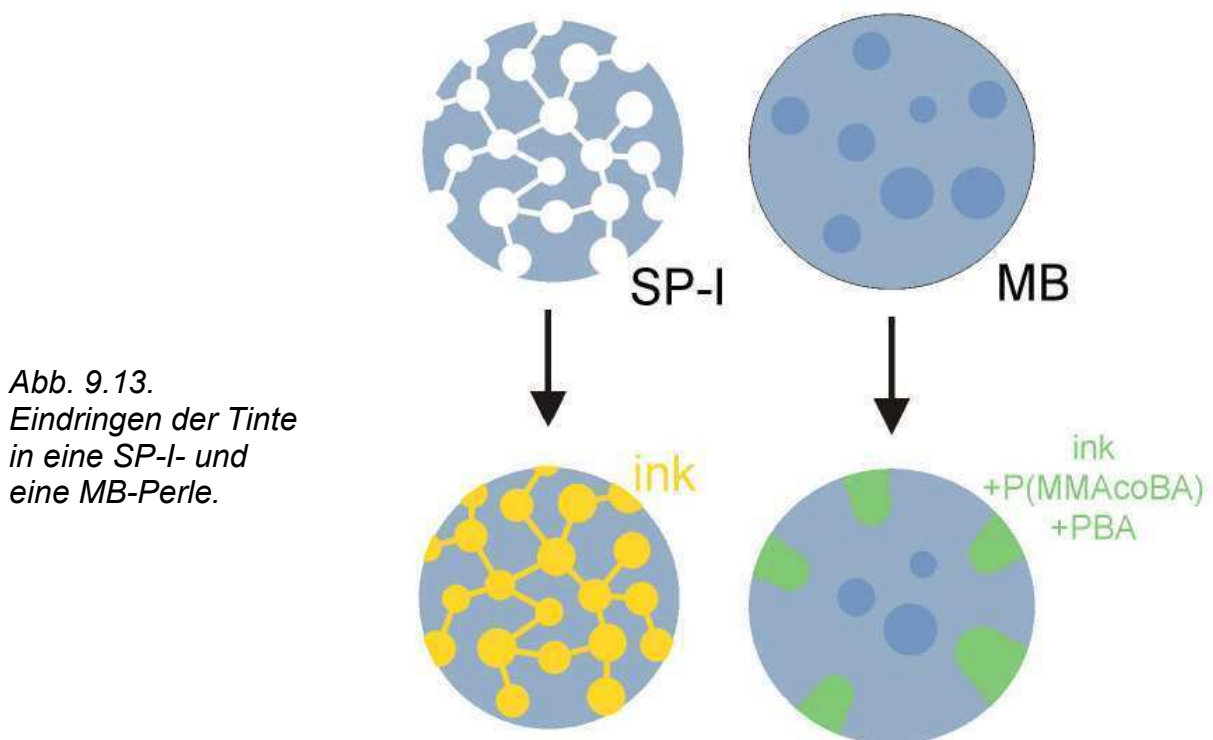
Wie Abb. 9.12 beweist, lösten sich die Perlen des optimalen MB-Produkts in BzMA blitzschnell in Sekunden vollständig auf.



*Abb. 9.12. Auflösen von MB-Perlen unter BzMA.*

Die MB-Perlen wurden dabei nicht wie die strukturähnlichen SP-I-Perlen zersprengt (Abb. 8.4). Sie verkleinerten sich vielmehr stetig, wobei ihre Oberfläche scharfkantig blieb. Dieses Abschälen entspricht dem Mechanismus, der in Abb. 5.14c vorgestellt wurde und nach dem sich auch die kompakten Perlen des S- und PBzMA-Pulvers auflösten (Abb. 5.16 und Abb. 5.18).

Dies lässt sich mit Abb. 9.13 erklären: In das Porensystem der SP-I-Perle dringt die BzMA-Tinte ungehindert bis ins Zentrum vor, worauf sich die Perle in Bruchstücke desintegriert. Dabei entsteht nur ein geringer Quelldruck. Beim Eindringen in die MB-Perle findet die Tinte aber keine Luft, sondern erst das Copolymer P(MMA-coBA) und dann das PBA vor, die sie durchquellen muss. Dabei entsteht ein viel höherer Quelldruck, der die Oberflächenschicht zersprengt. Dies setzt sich Schicht für Schicht fort, woraus ein Abschälen resultiert. In Abb. 9.12 sind die abgesprengten Bruchstücke um die Perlen herum deutlich sichtbar.



Das so extrem schnelle Auflösen des MB-Pulvers war allerdings nicht nur den PBA-Domänen zu verdanken, sondern auch ihrer Hauptkomponente, dem Copolymer P(MMAcoBA). Mit seiner niedrigen Glastemperatur ähnelt es dem PBzMA, das sich auch ohne jegliche Substruktur ebenfalls schnell auflöste (Abb. 5.18). Beim MB-

Pulver kamen somit zwei Effekte zusammen: Die Glas temperatur seiner Matrix lag viel tiefer als die des PMMA und es enthielt saugfähige PBA-Domänen.

Um beide Effekte auseinander zu halten, wurde auch das strukturlose Copolymer P(MMAcoBA) in Abb. 9.4 aufgelöst. Wie Abb. 9.14 zeigt, löste es sich auch schnell auf, aber doch erst in Minuten und nicht schon nach Sekunden.

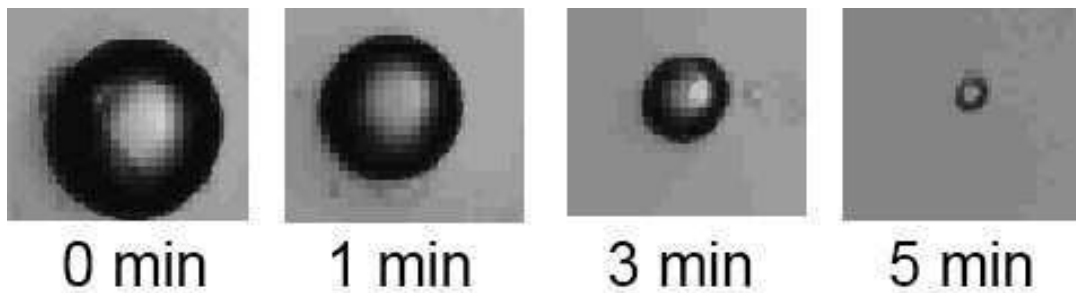


Abb. 9.14. Auflösen einer strukturlosen MB-Perle unter BzMA.

## 9.4 Polymerisation im Pulverbett

Bei Druckversuchen setzte der Trommsdorff-Effekt bei der Polymerisation der BzMA-Tinte sofort ein. Die Umsatzkurve in Abb. 9.15 stieg sofort schnell an. Wegen des extrem schnellen Auflösens stieg die Viskosität des BzMA-p(MMAcoBA)-Gemischs so an, dass die Bedingungen für den Trommsdorff-Effekt gleich zu Anfang erreicht waren.

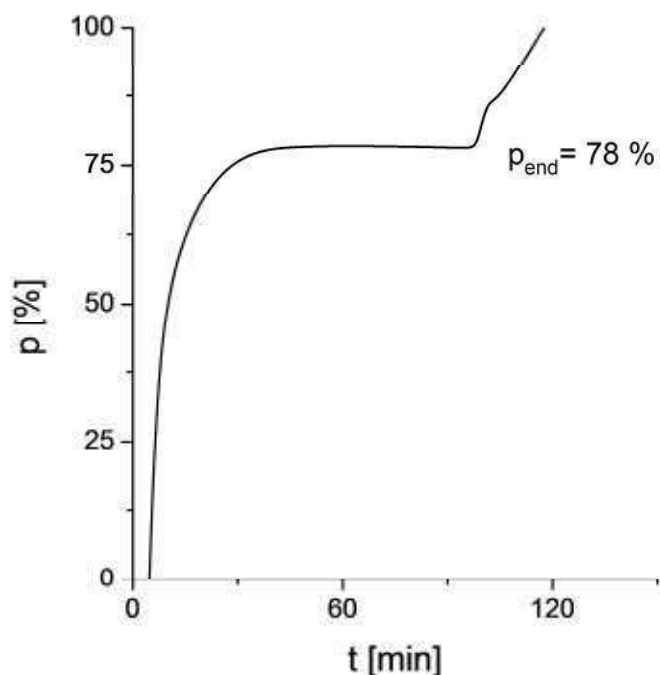


Abb. 9.15. Umsatzkurve der Polymerisation von BzMA im MB-Pulver.



---

Dies hatte den Nachteil, dass das Gemisch auch schon bei einem frühen Endumsatz  $p_{\text{end}} = 78 \%$  einfrore, weshalb das Produkt noch ungewöhnlich viel Restmonomer enthielt.

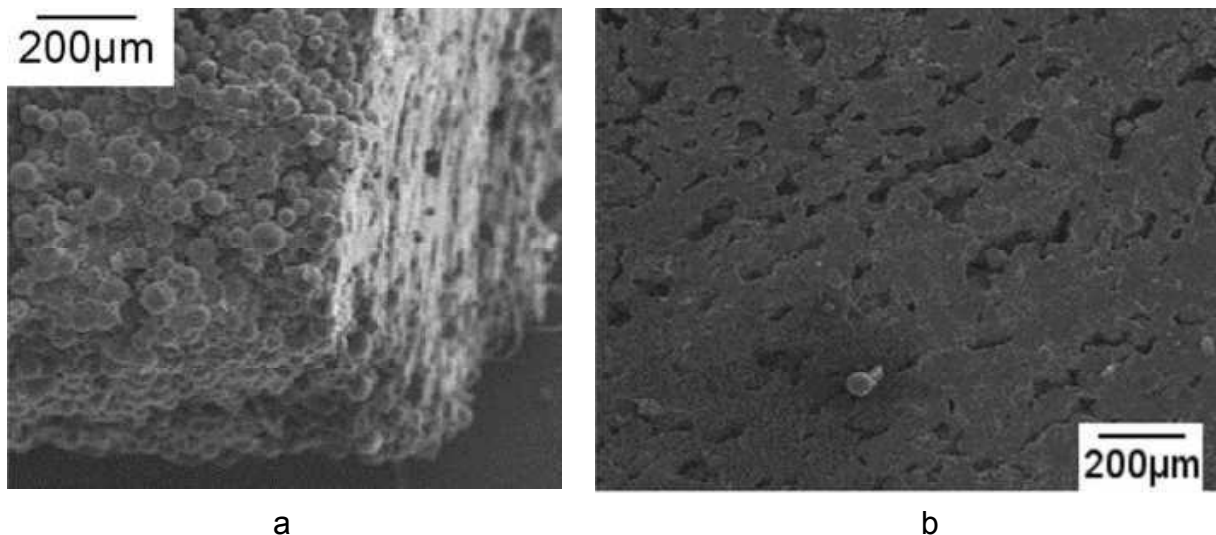
## 9.5 Drucktests

Wegen des schnellen Auflösens und der deshalb schnellen Polymerisation wurde bei Drucktests mit minimalen DMT-Mengen in der BzMA-Tinte gearbeitet. So gelangen formtreue Druckstriche und Druckkörper wie in Abb. 9.16, die in dieser Qualität bislang nur mit dem SE-Pulver möglich waren.



*Abb. 9.16. Quaderkörper aus dem MB-Pulver mit BzMA  
( $D=200\mu\text{m}$ ,  $V_{\text{drop}}=400\text{ pL}$ ,  $f_{\text{ink}}=100/\text{s}$ ,  $R_{\text{print}}=3\text{mm/s}$ ).*

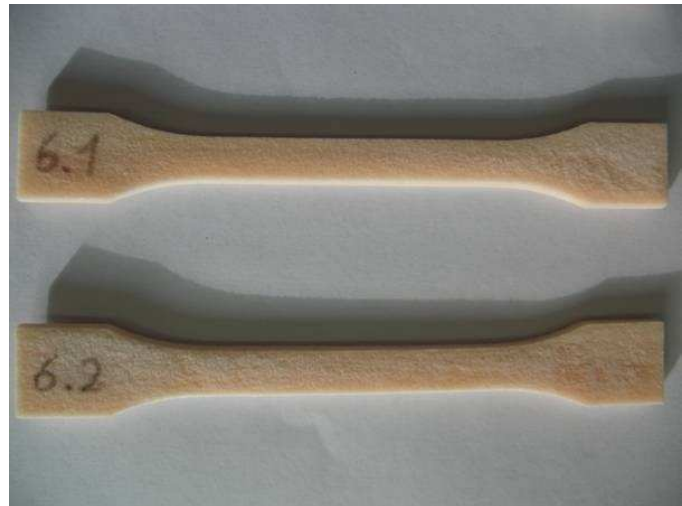
Der Körper wies die unvermeidliche Oberflächenrauigkeit auf (Abb. 9.17a). Er war aber oberflächlich und intern (Abb. 9.17b) fast porenfrei kompakt. Im Gegensatz zu dem Druckkörper aus dem SE-Pulver, dessen Polymermatrix wegen der unaufgelösten S-Perlen heterogen war (Abb. 7.12), war die Matrix des MB-Körpers homogen, da sie nur aus einer einzigen, vollständig aufgelösten Polymerphase bestand. Die MB-Perlen waren nicht mehr erkennbar.



*Abb. 9.17. REM-Aufnahmen des Körpers in Abb. 9.16:  
(a) Oberfläche, (b) Durchschnitt.*

## 9.6 Mechanik

Mit dem MB-Pulver wurde ebenso wie mit dem SE-Pulver am Mehrdüsen-Teststand bei der Firma Voxeljet (Kap. 7.4) mit BzMA Prüfkörper gedruckt (Abb. 9.18). Sie waren wie diejenigen aus dem SE-Pulver nur wenig verzogen.



*Abb. 9.18. Druckkörper  
(150 mm Länge, 11 mm Breite,  
4 mm Dicke).*

In Abb. 9.19 wird der Druckkörper des MB-Pulvers direkt mit dem entsprechenden Spritzgusskörper verglichen. Der MB-Spritzgusskörper ist viel weicher und duktiler als der PMMA-Körper. Darin äußern sich die elastomeren PBA-Domänen, die Schlagzähigkeit bewirken. Diese Duktilisierung ist bei elastomermodifizierten Thermoplasten bekannt. Auch das butadienmodifizierte schlagzähe Polystyrol (HIPS,

high-impact PS) ist weicher und duktiler als PS selbst. Der MB-Druckkörper zeigt die gleichen Symptome, aber in unvollkommener Form. Vor allem ist er wegen seines hohen Restmonomergehaltes, der sich auch durch Tempern nicht entscheidend senken ließ, viel zu weich.

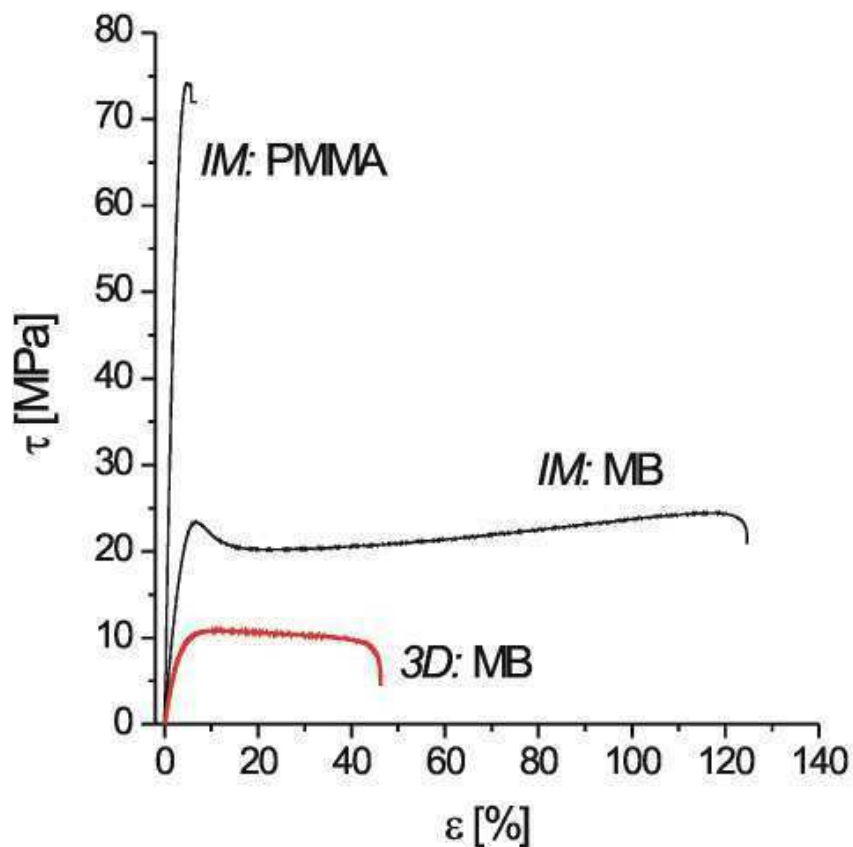


Abb. 9.19. Zugdehnungskurven von Spritzgusskörper (IM) und gedruckten Körpern (3D): aus PMMA und MB-Pulver.

Das Strukturprinzip der MB-Pulver ist aber vielversprechend. Arbeiten sind im Gang, sie so zu konzipieren, dass sie wirklich wunschgemäß aus einem Blend PMMA/PBA bestehen. Dazu muss vor allem das Einquellen des BA im Spätstadium der Suspensionspolymerisation beschleunigt werden.

---

## 10 Zusammenschau

---

Das noch kaum entwickelte generative Fertigungsverfahren des 3D-Drucks ist im Prinzip einfach. Dünne Pulverschichten werden konsekutiv mit einer Tinte bedruckt, die computergesteuert die Querschnitte eines CAD-Modells des gewünschten Formkörpers einschreibt. Der Körper ist am Schluss die Summe seiner gedruckten, miteinander verbundenen Querschnitte. Die Herausforderung besteht darin, den Formkörper so gut zu drucken, dass er mit einem Spritzgusskörper konkurrieren kann, und zwar in zweierlei Hinsicht, der Formtreue und der Festigkeit. Beim vorgestellten 3D-Druck (Abb. 1.3) bestehen die Gefahren, dass er erstens das CAD-Modell nicht perfekt, sondern nur verzerrt abbildet, und dass er zweitens intern poröse und inhomogene und deshalb spröde Körper liefert.

Diese Arbeit ging von dem Stand der Technik aus, der in Abb. 1.14a für den Druck in ein PMMA-Pulver, dem S-Pulver, dargestellt wurde, wobei heute meistens eine Monomertinte verwendet wird. Die Tinte wird in so geringer Menge eingesetzt, dass sie das Pulverbett kaum füllt (Abb. 1.15). Mit diesem Verfahren gelingen formtreue, aber leider hochporöse und extrem fragile 3D-Druckkörper. Die Porosität muss unbedingt beseitigt werden, wozu es zwei Alternativen gibt. Entweder füllt man die Poren im Druckkörper nachträglich mit einem Füllpolymer oder man druckt von vornherein mit so viel Tinte, dass das Pulverbett ganz gefüllt wird. Üblich ist bisher das erste Verfahren. Man infiltriert die Körper mit Harzprecursoren und härtet aus, wobei porenfreie, aber leider immer noch spröde Körper entstehen. Das zweite, einfachere Verfahren wurde seinerzeit nicht weiter verfolgt, weil es nur stark deformierte Druckkörper lieferte.

Zu Beginn dieser Arbeit liefen nur noch Versuche, das erste Verfahren zu verbessern. Damals wurden Epoxyharze als Füllpolymer verwendet, die mit PMMA inkompatibel waren und nicht an ihm hafteten. Die resultierenden PMMA-Epoxy-Körper waren voll von aufgerissenen Grenzflächen (Abb. 1.16) und deshalb spröde. Versuche zum Infiltrieren mit kompatibleren Monomeren, zum Beispiel mit MMA, scheiterten daran, dass diese erst gar nicht in den Druckkörper eindringen konnten, weil sie dessen Oberflächenporen sofort aufquollen und die Poren verstopften. Versuche zum optimalen Infiltrieren der porösen Druckkörper dauern aber noch an.

Deshalb wandte sich diese Arbeit dem zweiten Verfahren zu (Abb. 1.14b), dem Druck mit so viel Monomertinte, dass nach ihrer Polymerisation direkt ein kompakter, porenfreier Körper entsteht. In einer ersten Studie wurde BzMA als Normtinte festgelegt, danach wurden verschiedene Pulver entwickelt. Während der Arbeit wurden nach und nach die Bedingungen für den 3D-Druck offenbar. Das Pulver

- muss Rakelschichten mit hoher Schüttdichte > 0.55 kg/L bilden,
- sich in der Tinte in 1-2 min zumindest zum guten Teil auflösen,
- die Tinte so festhalten, dass sie im Pulverbett nicht zerläuft
- und genügend Initiator für eine Polymerisation der Tinte in < 2 h abgeben,
- die zu einem formtreuen Druckkörper mit wenig Restmonomergehalt führt.

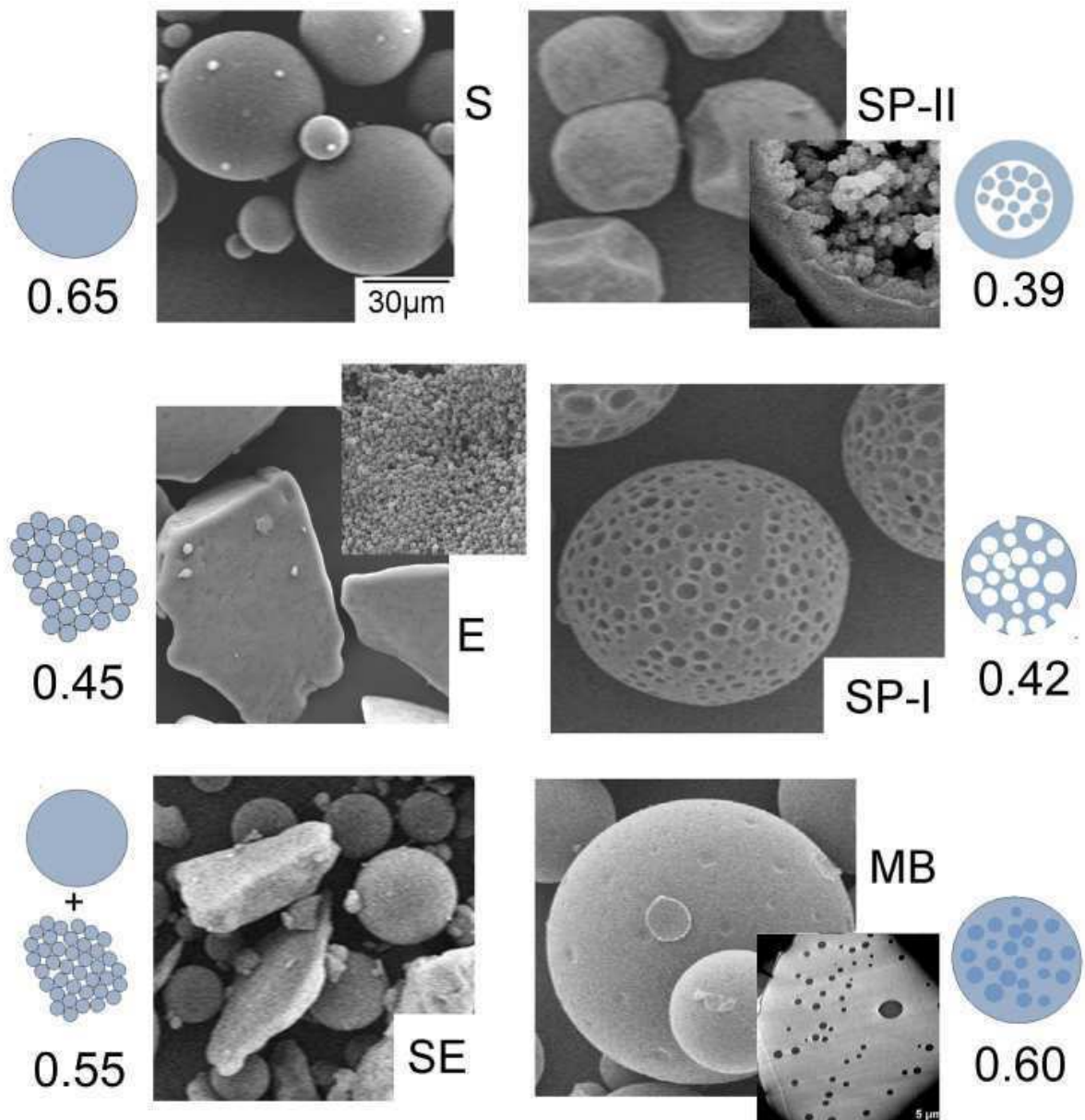
Die letzte Bedingung wurde nicht optimiert. Die anderen führten zur Klassifizierung in Tab. 10.1, in der die Pulver S, E, SE, SP-I, SP-II und MB der Kap. 5-9 aufgeführt sind. Im nächsten Abschnitt sind die Strukturen, Eigenschaften und Auflösemechanismen dieser Pulver nochmals zusammen diskutiert.

*Tab. 10.1. Qualitätskriterien für den 3D-Druck.*

Pulver	S	E	SE	SP-I	SP-II	MB
Schüttdichte [kg/L]	++ 0.65	- 0.45	+ 0.55	- 0.42	-- 0.39	++ 0.60
Lösezeit in BzMA	-- 5h	++ 1min	++ 1min +5h	+ 1.5min	- 7min	++ 20s
kein Zerlaufen	-	--	++	--	-	+
Polymerisation	--	++	+	--	-	++

## 10.1 Pulvertypen und Auflösemechanismen

In Abb. 10.1 sind die Architekturen der Pulver im Prinzip und in Beispielbildern dargestellt, wobei auch die Schüttdichte angegeben ist. Die frühen Arbeiten betrafen das S-, E- und das aus beiden gemischte SE-Pulver, die späten die Pulver SP-I, SP-II und MB. Die Pulver, alle aus purem PMMA (Ausnahme MB), bestanden aus Kugelperlen (Ausnahme E) mit einer internen Substruktur (Ausnahme S). In Abb. 10.1 sind jeweils zwei Pulver ähnlichen Typs nebeneinander gestellt, die auch in Tab. 10.1 ähnlich bewertet sind. Ihre Kennzeichen waren:



*Abb. 10.1. Bilder und Strukturprinzipien der Pulver mit Angabe der Schüttdichte (kg/L) in ihren Rakelschichten.*

- Die S-Perlen waren monolithisch kompakt, die SP-II-Perlen bestanden aus einer kompakten Schale und einem porösen Kern. Das S-Pulver lieferte hochdichte Rakelschichten, das SP-II-Pulver wegen seiner internen Porosität nicht. Entscheidend war aber, dass sich beide Pulver in der Tinte zu langsam auflösten, mit drei Konsequenzen: Erstens verschwanden die Perlen oder ihre Bruchstücke beim Druck nicht, zweitens verlief die Tinte extrem im Pulverbett und drittens wurde sie zudem mit zu wenig Initiator für die Polymerisation versorgt.

- 
- Die E-Körner und SP-I-Perlen waren beide ebmäßig hochporös. Sie lösten sich schnell in der Tinte zu homogenen E-BzMA- und SP-I-BzMA-Gemischen. Das Hauptproblem dieser Pulver war die geringe Schüttdichte ihrer Rakelschichten. Diese mussten mit zu viel Tinte gefüllt werden, die die Gemische so dünnflüssig gestaltete, dass sie zu stark zerliefen. (In Tab. 10.1 ist beim SP-I-Pulver zudem schlechte Polymerisation vermerkt, dies ist aber kein prinzipielles Problem: Das Pulver konnte bisher nur nicht initiatorhaltig hergestellt werden.)
  - Das SE- und das MB-Pulver wurden in Abb. 10.1 nebeneinander gestellt, obwohl sie strukturell ganz verschieden sind. Sie waren aber die beiden Pulver, die sich, wie Tab. 10.1 sofort reflektiert, beim 3D-Druck bisher am besten bewährten.
  - Das SE-Pulver erwies sich als synergistische S-E-Kombination: Der E-Anteil löste sich schnell in der Tinte auf, aber anders als im E-Pulver selbst: Der S-Anteil erhöhte die Dichte der Rakelschichten, so dass weniger Tinte gebraucht wurde, weshalb das E-BzMA-Gemisch zähflüssig war und viel weniger zerlief. Dabei schienen die S-Perlen das Gemisch auch aktiv festzuhalten. Die Polymerisation lief wegen des Initiators in den E-Perlen unbehindert
  - Das MB-Pulver bestand als einziges aus zwei Polymeren, PMMA und PBA. Das schnelle Auflösen wurde nicht von Poren, sondern von dem saugfähigen Elastomer PBA besorgt. Die Rakelschichten waren deshalb fast so dicht wie beim S-Pulver, so dass mit wenig Tinte gearbeitet werden konnte. Probleme mit dem Zerlaufen und der Polymerisation gab es wie beim SE-Pulver nicht.

In Abb. 10.2 wird das Löseverhalten von Einzelkörnern der verschiedenen Pulver zusammenfassend charakterisiert. Die Lösezeiten wurden schon diskutiert. Interessant sind aber auch die Mechanismen des Auflösens. Alle Pulver außer dem SE-Pulver sind vertreten. Gezeigt werden Aufnahmen der charakteristischen Kornstruktur und vom jeweils kritischen Moment des Auflösens.

Die kompakten S-Perlen wurden von der Tinte, der Modellvoraussage in Kap. 5.3 gemäß, allmählich abgeschält, indem die Tinte Schicht für Schicht ablöste. Bei den SP-II-Perlen begann das Auflösen ebenso, dann zerbrach die Schale aber, wobei die Nanopartikel im Kern freikamen. Geschwindigkeitsbestimmend war das Auflösen der Bruchstücke der Schale. Sie lösten sich schneller als die S-Perlen, aber doch noch zu langsam.



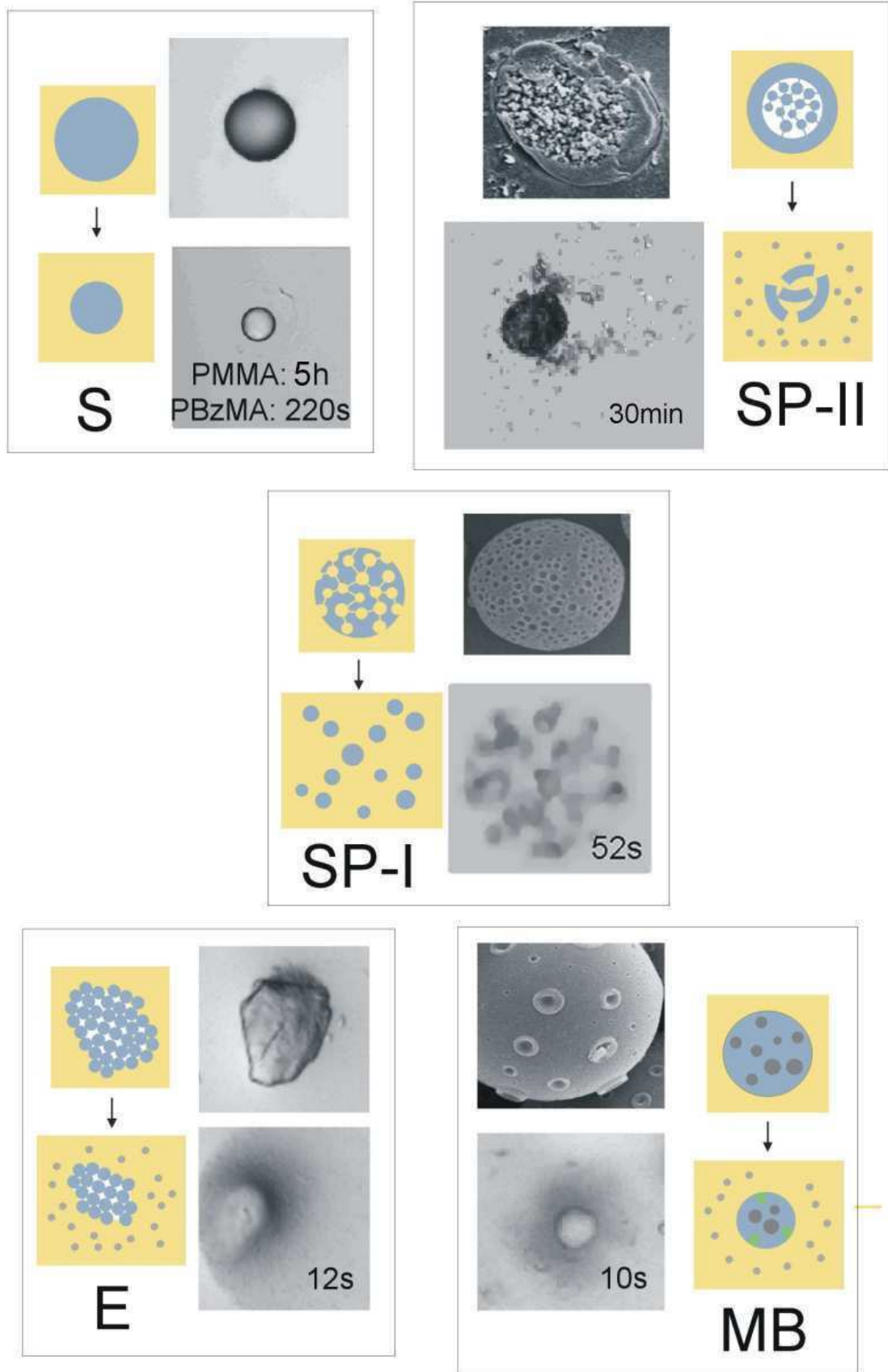


Abb. 10.2. Bilder und Prinzipien des AuflöSENS von Einzelkörnern der Pulver.

---

Die schnell auflösbaren Pulver E, SP-I und MB zerfielen sofort in winzige Bruchstücke. Beim SP-I-Pulver wurde ein extremer Mechanismus beobachtet: Das Porensystem wurde von der Tinte erst völlig durchdrungen. Dann wurde das PMMA angequollen und der Quelldruck zersprengte die ganze Perle auf einmal in Bruchstücke. So extrem war der Ablauf beim E- und MB-Pulver nicht. Beide wurden wie das S-Pulver allmählich abgeschält, aber nicht durch Ablösen der jeweils obersten Schicht, sondern durch deren Infiltration gefolgt vom Absprengen von Nanopartikeln. In den Fotos sieht man deutlich die Aura der winzigen, abgesprengten Partikel um das noch intakte Restkorn.

## 10.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Prinzipien aller Einzelschritte des 3D-Drucks durchleuchtet. Dabei lag der Schwerpunkt bei den Pulvern, da es zu diesen vorher noch gar keine Entwicklungen gab. Pulver aus Körnern aller denkbaren Strukturtypen wurden getestet. Ihre Vor- und Nachteile wurden festgestellt, wobei sich das SE- und MB-Pulver für die Fortentwicklung empfohlen.

Die Pulverentwicklung ist aber noch nicht abgeschlossen. Das besonders vielversprechende MB-Pulver ist insofern noch nicht ausgereift, als es nicht aus einem reinen PMMA/PBA-Blend, sondern noch aus einem Blend mit einer Copolymerkomponente P(MMAcoBA) besteht. Seine Glas temperatur liegt zu tief und ihm mangelt es an Festigkeit. Auch das Potential der Kombinationen von Pulvertypen wurde noch nicht ausgeschöpft. Die thermoplastisch-elastomere Kornarchitektur des MB-Pulvers könnte zum Beispiel durch vorsichtiges Einführen von Poren modifiziert werden, und sein Fließverhalten könnte durch Mischen mit anderen Pulvern gesteuert werden. Auch die Grundannahme dieser Arbeit, dass sich geeignete Pulver in der Tinte unbedingt ganz auflösen müssen, muss auf den Prüfstand. Das bewährte SE-Pulver enthielt immerhin eine unlösliche Komponente.

Auch die Tinten und das Initiatorsystem wurden noch nicht optimiert. Die verwendete BzMA-Tinte polymerisiert zum PBzMA mit einer zu niedrigen Glas temperatur. Als Tintenkomponenten sind zum Beispiel Styrole oder funktionelle Methacrylate denkbar (Abb. 10.3a) und als Initiatorsystem die Barbitursäure, die mit Luftsauerstoff Hydroperoxide bildet (Abb. 10.3b).

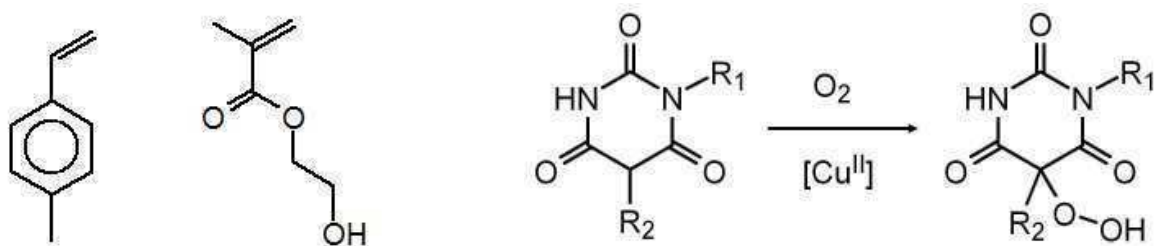


Abb. 10.3. Andere Komponenten: (a) Methylstyrol und 2-Hydroxyethylmethacrylat, (b) Initiatorsystem mit Barbitursäure.

---

Auch die Polymerisation im Pulverbett wurde noch nicht optimiert. Bekannt ist, dass im hochviskosen System Beschleunigung durch den Trommdorff-Effekt eintritt und danach Abbruch im gläsern erstarrenden System. Die Führung dieser Polymerisation ist entscheidend, weil sie wichtige Phänomene wie den Verzug des Druckkörpers und seinen Restmonomergehalt beeinflusst. Parameter sind die Initiation und die Polymerisationsgeschwindigkeit. Eine Initiation in zwei Stufen mit einer langsamen wäre denkbar, die erst spät, eventuell sogar erst nach dem Druck aktiviert wird, gegebenenfalls durch Tempern des Druckkörpers. So sollte das Restmonomer minimierbar sein.

Ein Problem wurde bisher nicht angegangen, die Rezyklierung. Beim 3D-Druck wird sehr viel Pulver nicht bedruckt. Er kann nur rentabel sein, wenn dieses Pulver nach dem Absaugen wieder verwendet werden kann. Dafür müssen die Körner aber so stabil sein, dass sie sich nicht verändern. Dies schließt zu fragile Kornarchitekturen, aus.

Diese noch offenen Punkte hätten sich, auch wenn der Zeitraum gereicht hätte, in dieser Arbeit mit der vorläufigen Druckapparatur nicht zuverlässig bearbeiten lassen. Derzeit wird aber auf einen kürzlich beschafften, industriellen Druckteststand umgestellt, auf dem bei besserer Prozesskontrolle mit einer Multidüse bei verschiedenen Temperaturen gedruckt werden kann.

Abschließend kann noch ein Fernziel benannt werden: Der 3D-Druck sollte nicht einseitig beim PMMA als Basis bleiben. Wenn er zur Kleinserienproduktion und der Ersatzteilherstellung taugen soll, wird man ihn auf Polymere wie zum Beispiel die Polyamide umstellen müssen, die eine ganz andere Chemie erfordern.

---

## 11 Zusammenfassung

---

Kunststoffprodukte haben sich seit den fünfziger Jahren wegen ihrer Zähigkeit und ihres geringen Gewichts, aber auch wegen ihrer Verarbeitbarkeit durch das Schmelzverfahren des Spritzgusses durchgesetzt. Die Formenvielfalt und Akkurateesse, die der Spritzguss in schneller und preiswerter Produktion erlaubt, ist unerreicht. Allerdings muss dem Spritzguss immer der Bau eines Formwerkzeuges vorgeschaltet werden. Dessen Kosten amortisieren sich in der Großserienproduktion, nicht aber bei Kleinserien oder gar Einzelstücken. Dies hat den Wunsch nach werkzeugfreien Formgebungsverfahren, den *generativen Fertigungsverfahren*, geweckt. Verschiedene Varianten davon werden aus einem aktuellen Grund seit einigen Jahren mit Hochdruck entwickelt: Mit generativen Fertigungsverfahren können im Computer entworfene Modelle direkt in reale Formkörper übersetzt werden (CAD-CAM). Beim Prototypenbau ist CAD-CAM heute schon die Norm. Das Fernziel ist aber, die generativen Fertigungsverfahren so weit zu optimieren, dass mit ihnen auch Kleinserien und Ersatzteile produziert werden können, die den Vergleich mit Spritzgussprodukten aushalten.

Bei den generativen Fertigungsverfahren wird der Formkörper querschnittsweise aufgebaut. Beim 3D-Druck, dem ökonomischsten und vielseitigsten Verfahren, werden die Querschnitte mit einer Tinte in Pulverschichten gedruckt. Mit diesem 3D-Druck befasste sich diese Arbeit. Stand der Technik war der Druck mit wenig Tinte, die die Pulverkörner nur punktuell versinterte. Die Druckkörper waren hochporös und mussten nachträglich durch Harzinfiltration stabilisiert werden. Der Ansatz der Arbeit war deshalb, kompakte Druckkörper zu entwickeln, mit einer porenfüllenden Menge an Tinte. Diese war eine Monomertinte, die nach ihrer Polymerisation im Pulver verbleibt. Dafür wurde die Eignung verschiedener Monomere als Tinte geprüft und ihre Polymerisation analysiert. Vor allem wurden aber neue Pulver entwickelt, die wie beim bisher gängigen 3D-Druckpulver auf PMMA basierten.

Maßstäbe für die Tinten waren ihre Verdüsbarekeit und Flüchtigkeit sowie die Kompatibilität ihres Polymeren mit PMMA. Nach Testreihen mit verschiedenen Methacrylaten und Monomer-Polymer-Lösungen und -Dispersionen bewährte sich das Benzylmethacrylat (BzMA), das fortan als Normtinte verwendet wurde.

---

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation der Tinte im Pulverbett wurde charakterisiert. Ihre Kennzeichen sind Selbstbeschleunigung (Trommsdorff-Effekt) und nachfolgendes Einfrieren. Ein zweikomponentiges Startersystem wurde verwendet, das aus einem Initiator im Pulver und einem Aktivator in der Tinte bestand. So war gesichert, dass die Polymerisation erst beim Drucken startete.

Das gängige PMMA-Pulver litt unter dem Problem, dass sich seine zu großen Körner beim Druck kaum in der Tinte lösten, weshalb sie erstens kaum Initiator für die Polymerisation freisetzen und zweitens die Druckkörper inhomogen gestalteten. Deshalb wurden neue Pulver entwickelt. Sie wurden durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erzeugt und mit einer internen Substruktur versehen, die schnelleres Auflösen in der Tinte sicherte. Die Verfahren der Polymerisation und Pulverpräparation wurden individuell angepasst. Verschiedene Kornarchitekturen wurden realisiert, von Aggregaten aus Nanoperlen über poröse Mikroperlen verschiedener Porenverteilung bis zu PMMA-Elastomer-Mikroblends.

Alle Pulver wurden auf Eignung für den Druck geprüft. Die Kriterien waren ihre Rakelfähigkeit, die Dichte der Rakelschichten, die Lösezeit in der Tinte und die Stabilität der Tinten-Pulver-Lösung im Pulverbett. Strukturabhängig wurden verschiedene Mechanismen des Löseprozesses vom schichtenweisen Abtrag bis zum plötzlichen Zersprengen der Pulverkörner beobachtet. Nach allen Kriterien bewährten sich zwei Pulver. Das erste bestand aus einem Gemisch aus zwei Pulvern, von denen das eine aus hochporösen und das andere aus kompakten Körnern bestand. Das erstere sicherte schnelles Auflösen und das letztere stabilisierte die dabei entstehende Lösung. Das zweite Pulver war das PMMA-Elastomer-Mikroblend. Das Elastomer saugte die Tinte sehr schnell auf und sprengte die Körner, worauf sich auch das PMMA auflöste. Das Mikroblend-Pulver ließ sich nicht nur am besten verdrucken, sondern lieferte zudem wegen seines Elastomeranteils schlagzähe Druckkörper. Diesem Pulver, das noch nicht optimal ausgereift ist, könnte die Zukunft des 3D-Polymerdrucks gehören.

---

## 12 Experimenteller Teil

---

### Chemikalien

#### Monomere

Als Monomere für Emulsions- und Suspensionspolymerisation oder als Tinte wurden: Methylmethacrylat (Evonik), Benzylmethacrylat (Merck), Allylmethacrylat (Merck), Butylacrylat (Evonik), Ethylacrylat (BASF), Methacrylsäure (Merck), Methoxypolyethylenglykol 500 Methacrylat (Evonik), SR 256, SR 259 und SR 454 (Sartomer).

Für die Emulsions- und Suspensionspolymerisation im 1L-Maßstab wurden die Monomere entstabilisiert. Dafür wurde das Monomer mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und kühl gelagert.

#### Polymere

Das S-Pulver als Referenzmaterial war PMMA CA-NBD-VP 51 (Evonik).

Für die polymerhaltigen Tinten wurden eingesetzt: PMMA 8H (Evonik), PEG 750 (Fluka).

#### Initiatoren

Als Initiator für den Druck und die Suspensionpolymerisation wurde BPO (Merck) eingesetzt, für Suspensionspolymerisationen bei 50 °C BCHPC (United Initiators).

Der UV-Initiator Darocur (Ciba) wurde in der Photopolymerisation verwendet. Für die Emulsionspolymerisation wurden NaPS/NaDithionit (Merck) eingesetzt.

BPO und AIBN wurden in Chloroform bzw. Ethanol umkristallisiert. Die anderen Initiatoren wurden eingesetzt wie geliefert. Alle Initiatoren wurden bei den vom Hersteller empfohlenen Temperaturen gelagert.



---

## **Stabilisatoren**

Als Stabilisatoren für die Emulsionspolymerisation wurden SDS (Merck) und Dowfax 2A1 (Dow Chemicals) eingesetzt. Für die Suspensionspolymerisation POVAL KL-318 [25-88] (Kuraray)

## **Weitere Chemikalien**

N, N-Dimethyl-p-toluidin (Merck), Dodecyl-(trimethyl)ammoniumchlorid (Merck), Kalium-Iodid (Merck), Natriumthiosulfat (Merck), Eisessig (Merck), Natriumsulfat (Merck), Ethylenglykol (Sigma Aldrich), Catafor F (C.H. Erbslöh)

## **Lösemittel**

Chloroform (VWR), THF (BASF), DMSO (VWR)

## **Porogene**

Cyclohexan (VWR), 1-Octanol (Merck), 1-Heptanol (Merck), 1-Pentanol (Merck)

# **12.1 Geräte und Methoden**

## **12.1.1 Dynamische Lichtstreuung**

Die Partikelgrößen aus der Emulsionspolymerisation wurden mit dem Messsystem Nanophox<sup>TM</sup> der Firma Sympatec GmbH, Deutschland ermittelt. Zwei Tropfen des wäßrigen Latex werden in eine Küvette gegeben. Anschließend mit destilliertem und auf 25°C temperiertem Wasser aufgefüllt.

Die Steuerung der Apparatur geschieht über einen PC, auf dem die firmeneigene Software Windox Version 5.3.1.0 (Sympatec GmbH 2007) installiert ist. Bei Messzeiten von jeweils 300 s wird jede Probe dreimal gemessen. Der Mittelwert der Größenverteilung kann mit Hilfe des Programms direkt aus den Messdaten berechnet und grafisch ausgegeben werden.

---

### 12.1.2 DSC-Messungen

Für alle DSC-Messungen wurde die DSC 822 von Mettler Toledo mit der Bediensoftware StareSoftware verwendet. Die Monomer-BPO- und Monomer-Toluidin-Lösungen, mit den entsprechenden Konzentrationen ( $c_{\text{BPO}}$  0.062 mol/L und  $c_{\text{Tol}}$  0.04, 0.06 und 0.08) wurden mit einer Eppendorfpipette in 100  $\mu\text{L}$  DSC-Tiegel überführt und verschlossen. Pulver-Monomer-Gemische wurden in den gleichen Tiegeln abgewogen. Die Polymerisation wurde über 2 h isotherm verfolgt, anschließend wurde mit einer Temperaturrampe von 10 K/min auf 150°C aufgeheizt und danach für weitere 20 min der Wärmestrom aufgezeichnet.

Zur Bestimmung der  $T_g$  wurden 5-10 mg Polymer in 40  $\mu\text{L}$  Tiegel eingewogen und mit einer Temperaturrampe von 10 K/min von 50 K unter- und oberhalb der  $T_g$  der Wärmestrom aufgezeichnet.

Die Messdaten wurden in beiden Fällen mit dem Programm Origin 8G SR4 (OriginLab Corporation) ausgewertet.

### 12.1.3 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassen wurden mit Gelpermeationschromatographie an einer modular aufgebauten Anlage SP TSP Spectra Series AS100 gemessen. Verwendet wurde die Säulenkombination PL Mixed D und PL Oligopore und ein Brechungsindex-Detektor der Firma Waters (RI 410). Als Eluent diente THF. Die Kalibration erfolgte über Polystyrol-Standards der Firma PSS. Als Auswertungssoftware wurde WIN-GPC 7.0 verwendet.

### 12.1.4 Siebvorgang

Verwendet wurde die Siebmaschine Vibro (Retsch GmbH) mit variablen Siebeinsätzen mit Maschenweiten von 32  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$  und 125  $\mu\text{m}$ . In dieser Reihenfolge werden die Siebe von unten nach oben in den Siebturm eingespannt. Für 1L-Ansätze werden Siebe des Durchmessers 10 cm und für 10L-Ansätze Siebe des Durchmessers 20 cm eingesetzt. Die beiden oberen Siebe enthalten je fünf Sinterkorundkugeln zum Zerschlagen von Aggregaten. Das grobe Pulver wird im

---

obersten Sieb mit 125  $\mu\text{m}$  Lochdurchmesser vorgelegt und über einen Zeitraum von 3-4 h zerkleinert und fraktioniert.

### **12.1.5 Rakeltest**

Zur Auftragung dünner Schichten wurde eine Handrakel (Zehntner GmbH) verwendet. Die Schichten werden in einer Dicke von 100-400  $\mu\text{m}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 5 \mu\text{m}$  auf einer ebenen Metallplatte aufgetragen. Maximal ist eine Schichtdicke von 3 mm einstellbar.

### **12.1.6 Schüttdichte**

Die Messung der Schüttdichte wurde an die DIN ISO 697 angelehnt. In einem Normbecher bekannten Volumens wird die Masse des Pulvers gravimetrisch bestimmt.

### **12.1.7 Rotationsrheometrie**

Die Viskositäten wurden mit dem Rotationsrheometer ARES der Firma TA Instruments in einer Couette-Geometrie, mit Spaltbreite 1 mm, gemessen. Die Monomere oder Polymer-Monomer-Gemische wurden dafür jeweils in den Becher der Couette-Geometrie überführt und scherratenabhängig in einem Bereich von 1-1000 1/s untersucht. Die Daten wurden mit der Software TA Orchestrator V7.2.0.2 ausgewertet.

### **12.1.8 Rasterelektronenmikroskopie**

Die Bilder wurden mit einem Gerät der Firma Topcon, Modell: SM-300 aufgenommen. Die hochauflösenden Aufnahmen wurden mit einem ESEM der Firma Phillips (XL30 FEG) angefertigt. Für die REM-Aufnahmen wurden die getrockneten Pulver und Druckkörper mit Graphitklebepads auf Trägern befestigt. Die Proben wurden vor der Messung durch Sputtern mit Gold beschichtet.

---

### **12.1.9 Mikro-Computertomographie**

Die Druckkörper wurden in der Messapparatur Skyscan1072 von Skyscan untersucht. Die Computertomographie zeichnet sich durch ihre zerstörungsfreie und berührungslose Messmethode aus. Es werden dabei eine Reihe von Röntgenaufnahmen aus jeweils verschiedenen Perspektiven aufgenommen und zu einem 3D-Bild zusammengefügt, aus dem auch 2D-Schnitte dargestellt werden können.

### **12.1.10 Lichtmikroskopie**

Für die Aufnahmen der Pulverschichten und Druckstriche wurde ein Olympus BH-2 Lichtmikroskop verwendet. Für Die Aufnahmen der sich auflösenden Pulverkörner wurde ein Olympus BX50 mit einer Olympus XL50 Kamera benutzt.

### **12.1.11 Zugprüfung**

Die Prüfkörper (17 mm Länge, 4 mm Breite, 2 mm Dicke) wurden mit einer an einem Mikroextruder (DSM micro 5) angeschlossenen Spritzgussmaschine (Typ: Injection moulding machine, Fa. DSM) aus etwa 5 g Pulver hergestellt. Dabei wurde die heiße Schmelze aus dem Mikroextruder in einem beheizten Zylinder überführt. Die Schmelze wurde dann über einen pneumatischen Kolben in das Formwerkzeug gespritzt. Die gedruckten Zugstäbe (150 mm Länge, 11 mm Breite, 4 mm Dicke) wurden mit der selben Apparatur getestet.

Die Zugdehnungsmessungen wurden mit dem Gerät Zwicki-Line 2.5k g (Zwick) durchgeführt. Die Zugstäbe wurden bei 25°C mit 5 mm/min gedehnt.

### **12.1.12 Transmissionselektronenmikroskopie**

Verwendet wurden die Geräte EM 902 und EM 10 (Zeiss) mit einer Beschleunigerspannung von 80 kV und einer CCD-Kamera (EM 902: 1k Pixel; EM 10: 2k Pixel).

---

Für die Untersuchungen einzelner Partikel wurden die wäßrigen Latices auf etwa 0.01 Vol% verdünnt. Anschließend wurde ein Tropfen auf ein mit Nitrocellulose beschichtetes Kupfernetzchen (Plano) abgesetzt und bei RT getrocknet.

Für die Ultradünnschnitte wurden die Perlen in Epoxidharz (UHU endfest) eingebettet. Diese Proben wurden am Ultramicrotom Ultracut UTC der Firma Leica mit einem Diamantmesser geschnitten (70-100nm). Die Arbeitstemperatur betrug -60°C (Kühlung mit flüssigem Stickstoff). Als Abschwimmflüssigkeit wurde ein DMSO Wasser Gemisch 60/40 verwendet. Die so erhaltenen Schnitte wurden auf Kupfernetzchen abgelegt.

## 12.2 Synthesen

### 12.2.1 PMMA-Partikel für die Dispersions-Tinten

Für den Saatlatex wurden SDS und 20 g Monomer in 300 g Wasser in einem 1L-Reaktor mit Rückflusskühler und Propellerrührer bei 200 U/min emulgiert. Als Monomer wurden MMA und ALMA eingesetzt. Das Verhältnis beider Methacrylate wurde mit dem Anteil ALMA variiert (2, 5 und 10 Gew%). Unterschiedliche Endpartikelgrößen wurden in der Saatstufe mit der Emulgatorkonzentration (SDS) nach folgender Tab. eingestellt.

Partikelgröße [nm]	c <sub>SDS</sub> -Saatlatex [g]
64	0,5
75	0,45
95	0,4
130	0,3

Die Synthesetemperatur betrug 70 °C und wurde während der gesamten Reaktion konstant gehalten. Die Reaktion wurde mit 0.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 0.1 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, jeweils in 5 g H<sub>2</sub>O gelöst, gestartet. Nach 20 Minuten wurde eine Monomeremulsion mit Monomer (gleiches Verhältnis wie im Saatlatex) und den Emulgatoren SDS (0.1g) und Dowfax 2A1 (0.5 mg) in 250 g Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 mL/min in den Reaktor getropft.

Partikelgröße [nm]	Menge Monomer ME1 [g]
64	55
75	120
95	190
130	250

30 Minuten nach der Zugabe war die Reaktion beendet und die Polymerpartikel durch Zentrifugation isoliert. Nach dem Abdekantieren der wässrigen Phase wurden die Partikel in MMA redispergiert. Dreimaliges Wiederholen des Zentrifugations- und Redispergierschritts gewährleistete die Entfernung des Wassers.

### 12.2.2 Emulsionspolymerisation für das E-Pulver

Für den Saatlatex wurden 0.05 g SDS und 6.3 g MMA in 200 g Wasser in einem 1L-Reaktor mit Rückflusskühler und Propellerrührer bei 200 U/min emulgiert. Die Synthesetemperatur betrug 70 °C und wurde während der gesamten Reaktion konstant gehalten. Die Reaktion wurde mit 0.5 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 0.1 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , jeweils in 5 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, gestartet. Nach 20 Minuten wurde eine Monomeremulsion mit 235 g MMA und den Emulgatoren SDS (0.31 g) und Dowfax 2A1 (0.3 g) in 250 g Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2 mL/min in den Reaktor getropft. Im Anschluss an die Zugabe wurde die Reaktortemperatur auf 50 °C verringert und 30 Minuten später eine zweite Monomeremulsion bestehend aus 34.65 g MMA, 0.35 g MAA, 0.1 g SDS und 0.7 g BPO in 50 g Wasser mit einer Geschwindigkeit von 0.4 mL/min in den Reaktor getropft.

Die Synthesedisersion wurde in einen fünffachen Überschuss einer wässrigen Lösung des kationischen Emulgators DTMA und des Antistatikums Catafor F getropft, um das anionisch geladene Polymer zu fällen. Der Fällkuchen wurde abfiltriert und schonend bei 40 °C über Nacht getrocknet, um das eingebaute BPO nicht zu gefährden. Um übergroße Aggregat- und Kleinstkörner zu entfernen, wurde der getrocknete Fällkuchen fraktionierend gesiebt.

---

### 12.2.3 Suspensionspolymerisation für das S-Pulver

0.5 g BPO wurden in 50 g Monomer gelöst. Anschließend wurden 200 g 2 Gew% KL-Polymer-Lösung in Wasser und 100 g Wasser hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem 1L-Reaktor mit 6-Lochrührer und Rückflusskühler 15 min bei 330 rpm dispergiert. Die Temperatur wird mit einem Thermostaten auf 75 °C gebracht und fünf Stunden gerührt. Bei Monomeren mit einer Glasktemperatur unter 50 °C wurde die Suspension nach der Reaktion auf 30 °C abgekühlt und eine Stunde gerührt, um das Verkleben der Perlen zu vermeiden.

Die Suspension wird aus dem Reaktor entnommen. Über Nacht sedimentiert das Polymer und kann nach dem Abdekantieren der wässrigen Phase isoliert werden und wird anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

### 12.2.4 Synthese des PS-Pulvers

Nach 12.2.3 wurden PMMA-Perlen synthetisiert. Mit dem Unterschied, dass verschiedene Mengen (50, 75 und 100 Gew% auf das Monomer bezogen) eines Porogens von Anfang an in die Synthese zugegeben wurden. Es wurden Synthesen mit BPO und bei 75 °C durchgeführt. Um für den Druck BPO einzubauen, wurde bei 50 °C mit dem aktiveren Initiator BCHPC polymerisiert. Als Porogene wurden eingesetzt: Cyclohexan, 1-Heptanol, 1-Pentanol und 1-Octanol.

Nach 24 Stunden setzen sich die Perlen auf der Wasserphase ab. Durch ihren porösen Aufbau und der Füllung mit Porogen ist ihre Dichte niedriger als die von Wasser. Sie schwimmen auf und können so abgetrennt werden. Nach schonendem Trocknen über mehrere Tage bei 30 °C konnte das Pulver erhalten werden.

### 12.2.5 Synthese des MB-Pulvers

Nach 12.2.3 wurden PMMA-Perlen synthetisiert. Zu unterschiedlichen Zeiten (15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 und 360 min) wurde die Reaktion durch Abkühlen auf RT unterbrochen und 25 g BA mit 0.4 g BCHPC und 1 g BPO zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für unterschiedliche Zeiten (15, 60, 120 und 240 min) weitergerührt, bevor die Reaktion bei 50 °C weiter geführt wurde. Der Perlen konnten durch Sedimentation und Abdekantieren der wässrigen Phase und schonendem Trocknen bei 40 °C über Nacht isoliert werden.



---

## 13 Literatur

---

- 1: G. Menges, W. Michaeli, P. Mohren, *Spritzgießwerkzeuge*, Hanser, München 2008.
- 2: F. Johannhaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, Hanser, München 2004.
- 3: S. Stitz, W. Keller, *Spritzgießtechnik*, Hanser, München 2004.
- 4: G. Mennig, *Werkzeugbau in der Kunststoffverarbeitung*, Hanser, München 2007.
- 5: H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe*, Springer, Berlin 2004.
- 6: D.T. Pham und R.S. Gault, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 38, **10-11** (1998) 1257-1287.
- 7: *Verfahren des Rapid prototyping - Möglichkeiten und Grenzen* [http://tu-dresden.de/die\\_tu\\_dresden/fakultaeten/fakultaet\\_maschinenwesen/iff/pazat/forschung/for\\_ber\\_pdf\\_html/lit\\_98\\_html/hoff-983.pdf](http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/iff/pazat/forschung/for_ber_pdf_html/lit_98_html/hoff-983.pdf).
- 8: P. Calvert, R. Crockett, *Chemistry of Materials* 9, **3** (1997) 650-663.
- 9: A. Pfister, U. Walz, A. Laib, R. Mülhaupt, *Macromolecular Materials and Engineering* 290, **2** (2005) 99-113.
- 10: D.T Pham, R.S Gault, *International J. of Machine Tools and Manufacture* 38, **10-11** (1998) 1257-1287.
- 11: H.L. Marcus , J.J. Beaman, J.W. Barlow, D.L. Bourell, *JOM- Journal of the minerals metals & materials society* 42, **4** (1990) 8-10.
- 12: A. Gebhardt, *RTEjournal* **1** (2004).
- 13: D.T. Pham, S.S. Dimov, *Rapid manufacturing - The technologies and applications of rapid prototyping and rapid tooling*, Springer, London (2001).
- 14: [http://www.rdkleinpowerb.de/computertrend/html/3d\\_druck.html](http://www.rdkleinpowerb.de/computertrend/html/3d_druck.html), Stand 01.09.2011.
- 15: M Ueda, K Takase, T Kurosawa, JSR Corporation, WO 2008/115057 A1, 2008.
- 16: P. F. Jacobs, D.T. Reid, *Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography*, SEM, Dearborn (1992).
- 17: G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Macromolecules* 24, **15** (1991) 4322-4327.
- 18: D.C. Neckers, *Polym. Eng. Sci.* 32, **20** (1992) 1481-1489.

- 
- 19: T. Hagiwara, *Macromolecular Symposia* 175, **1** (2001) 397-402.
- 20: B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülder, E. Schmachtenberg, *Macromolecular Materials and Engineering* 293, **10** (2008) 799-809.
- 21: S. Kumar, JOM- Journal of the minerals metals & materials society 55, **10** (2003) 43-47.
- 22: J.C. Nelson, S. Xue, J.W. Barlow, D.L. Bourell, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, **10** (1993) 2305-2317.
- 23: M. Agarwala, H.L. Marcus, J.J. Beaman, J.W. Barlow, D.L. Bourell, *Rapid Prototyping Journal* 1, **1** (1995) 26 - 36.
- 24: <http://www.eos.info/produkte/systeme-zubehoer/kunststoff-laser-sinter-systeme/eosint-p-395.html>, Stand 03.03.2011.
- 25: J.P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen, *Assembly Automation* 23, **4** (2003) 357-371.
- 26: C.R. Deckard, University of Texas, US 4863538, 1986.
- 27: <http://www.cirp.de/index.php?id=16>, Stand 23.08.2011.
- 28: I. Zein, D.W. Hutmacher, K.C. Tan, S.H. Teoh, *Biomaterials* 23, **4** (2002) 1169-1185.
- 29: S.H. Masood, *Rapid Prototyping Journal* 2, **1** (1996) 24 - 33.
- 30: M. Agarwala, V.R. Jamalabad, N.A. Langrana, A. Safari, P.J. Whalen, S.C. Danforth, *Rapid Prototyping Journal* 2, **4** (1996) 4 - 19.
- 31: <http://www.dimensionprinting.com/3d-printers/printing-productspecs1200series.aspx>; Stand 03.03.2011.
- 32: E M Sachs, J S Haggerty, M J Cima, P A Williams, US Patent 5204055, 1993
- 33: J.A. Lewis, G.M. Gratson, *Materials Today* 7, **7-8** (2004) 32-39.
- 34: B. Lozo, M. Stanic, S. Jamnicki, S. PoljaCek, T. Muck, *J. of Imaging Science and Technology* 52, **5** (2008) 051004-8.
- 35: C.X.F. Lam, X.M. Mo, S.H. Teoh, D.W. Hutmacher, *Materials Science and Engineering: C* 20, **1-2** (2002) 49-56.
- 36: HP Le, *The Journal of imaging science and technology* 42, **1** (1998) 49-62.
- 37: B. Leukers, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16, **12** (2005) 1121-1124.
- 38: E. Sachs, S.M. Allen, *Polymer Engineering & Science* 40, **5** (2000) 1232-1247.
- 39: J.F. Brett, T. Anderson, US Patent 5902441, 1999.

- 
- 40: C.X.F Lam, X.M. Mo, S.H. Teoh, D.W. Hutmacher, *Materials Science and Engineering: C* 20, **1-2** (2002) 49-56.
- 41: <http://www.voxeljet.de/index.php?id=systems>, Stand 03.03.2011.
- 42: J.I. Segal, R.I. Campbell, *Rapid Prototyping Journal* 7, **2** (2001) 90-99.
- 43: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA400235&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>, Stand 31.08.2011.
- 44: E. M. Sachs, M. J. Cima, P. A. Williams, D. Brancazio, J. Cornie, *Journal of Engineering for Industry* 4, **114** (1992) 481-488.
- 45: T. Wohlers, *Wohlers Report*, Wohlers Associates, Fort Collins (2008).
- 46: A. C. Murphy, R. G. Hill, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 11, **14** (2003) 1011-1015.
- 47: I. Ederer, D. Günther, J.F. Günther, US Patent 2010/244301, 2010.
- 48: C.W. Rowe, M.J. Cima, W.E. Pryce Lewis, US Patent 2002/0106412 A1, 2002.
- 49: K. Kashani-Shirazi, US Patent 2010/0291314 A1, 2010.
- 50: R. Hochsmann, I. Ederer, US Patent 6838035 B1, 2005.
- 51: R. Hochsmann, I. Ederer, US Patent 7807077 B2, 2010.
- 52: I. Ederer, US Patent 2011/0223437, 2011.
- 53: J.E. Fromm, *IBM Journal of Research and Development*, **28** (1984) 322 f.
- 54: N. Reis, C. Ainsley, B. Derby, *Journal of Applied Physics*, **97** (2005) 094903.
- 55: E. Tekin, P.J. Smith, U.S. Schubert, *Soft Matter* 4, **4** (2008) 703-713.
- 56: B.J. de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, *Advanced Materials* 16, **3** (2004) 203-213.
- 57: W. Meyer, *Farbe und Lacke* 112, **3** (2006) 44-47.
- 58: S. Kumar, W.W. Adams, *Polymer* 31, **1** (1990) 15-19.
- 59: T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2007, Hannover.
- 60: H.A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier, 1989, Oxford.
- 61: P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley-VCH, 1997, Weinheim.
- 62: H.A. Barnes, *Colloids and Surfaces A*, **91** (1994), 89-95.
- 63: J. Qingsong Li, R. Salovey, *Polymer Engineering and Science* 44, **3** (2004) 452 f.
- 64: W. Rüger, Dissertation (1998) TU Darmstadt.

- 
- 65: B.J. de Gans, L. Xue, U.S. Agarwal, U.S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* 26, **4** (2005) 310-314.
- 66: X. Feng, Z. Zhang, K. Qiu, *Chin. J. of Polym. Sci.* **10** (1992): 250-275.
- 67: X. Feng, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **63** (1992): 1-18.
- 68: D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer, Heidelberg, 2005.
- 69: B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- 70: M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser-Verlag, Basel, 2010.
- 71: K. Horie, I. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, **6** (1968) 2663-2676.
- 72: C. Elvira, B. Levenfeld, *J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 34, **13** (1996) 2783-2789.
- 73: P. Rempp, E.W. Merrill, *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wepf, 1986.
- 74: E. Rabinowitch, *Transactions of the Faraday Society* **33** (1937) 1225-1233.
- 75: C. Kottlorz, Diplomarbeit (2009) TU Darmstadt.
- 76: K. Dietliker, S. Biry, *UV Ink Jet Printing: Market and Technology* (Ciba Speciality Chemistry, 2006).
- 77: C. Decker, *Polymer International* 45, **2** (1998) 133-141.
- 78: *UV-Technologie*, Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, Arbeitskreis UV-Druck.
- 79: E. Vivaldo-Lima, P. Wood, A. Hamielec, A. Penlidis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, **4** (1997) 939-965.
- 80: H. Bieringer, K. Flatau, D. Reese, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 123, **1** (1984) 307-334.
- 81: H.G. Yuan, G. Kalfas, "Suspension - polymerization - PB - Taylor & Francis" 31, **2** (1991) 215-299.
- 82: M.K. Lenzi, F. Silva, E. Lima, J. Pinto, *Journal of Applied Polymer Science* 89, **11** (2003) 3021-3038.
- 83: H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher, *Die Makromolekulare Chemie* 78, **1** (1964) 24-36.
- 84: H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer, *Die Makromolekulare Chemie* 84, **1** (1965) 274-281.

- 
- 85: B. Yang, K. Takahashi, M. Takeishi, *Industrial & Engineering Chem. Research* 39, **6** (2000) 2085-2090.
- 86: H.M. Jaeger, S.R. Nagel, R.P. Behringer, *Reviews of Modern Physics* 68, **4** (1996) 1259.
- 87: H.M. Jaeger, S.R. Nagel, R.P. Behringer, *Physics Today* 49, **4** (1996) 32.
- 88: A. Mehta, *Granular Matter*, Springer, Berlin 1994.
- 89: D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*, Springer, Berlin 2006.
- 90: G.V. Barbosa-Canovas, *Food Powders*, Kluwer Academic Press, New York, 2005.
- 91: G.Y. Onoda, E.G. Liniger, *Physical Review Letters* 64, **22** (1990) 2727 f.
- 92: C. Y. Hui, K.C. Wu, R.C. Lasky, E.J. Kramer, *Journal of Applied Physics* 61, **11** (1987) 5137-5149.
- 93: N. Thomas, A.H. Windle, *Polymer*, **19** (1978) 255-265.
- 94: N. Thomas, A.H. Windle, *Polymer*, **19** (1982) 529-542.
- 95: K. Utaloff, Diplomarbeit (2011) TU Darmstadt.
- 96: P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
- 97: B. Narasimhan, S.K. Mallapragada, *Recent Res. Dev. Macromol. Res.*, **3**(2) (1998), 311 f.
- 98: E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, 1997.
- 99: RN Haward, *The physics of glassy polymers*, Applied Science Publishers LTD, 1973.
- 100: AS Argon, RE Cohen, AC Patel, *Polymer* 40, **25** (1999) 6991-7012.
- 101: B.A. Miller-Chou, J.L Koenig, *Progress in Polymer Science* 28, **8** (2003) 1223-1270.
- 102: P. Spahn, Dissertation (2008) TU Darmstadt.
- 103: A. S. Tre, Z. Wu, S. A. Asher, *Macromolecules* 28, **19** (1995) 6533-6538.
- 104: A. M. Santos, A. Elaissari, J. M. G. Martinho, C. Pichot, *Colloid & Polymer Science* 282, **7** (2004) 661-669.
- 105: A. Boeckler, Dissertation, (2003) Universität Halle-Wittenberg.
- 106: F. Svec, J. M. J. Frechet, *Science* 273, **5272** (1996) 205-211.

- 
- 107: C. G. Gomez, C.I. Alvarez, M.C. Strumia, B.L. Rivas, P. Reyes,  
*Journal of Applied Polymer Science* 79, **5** (2001) 920-927.
- 108: D. Horák, F. Ledický, V. Reháč, F. Svec,  
*Journal of Applied Polymer Science* 49, **11** (1993) 2041-2050.
- 109: O. Okay, Ç. Gürün, *Journal of Applied Polymer Science* 46, **3** (1992) 401-410.
- 110: S. Dubinsky, A. Petukhova, I. Gourevich, E. Kumacheva,  
*Chemical Communications* 46, **15** (2010) 2578-2580.
- 111: S. Dubinsky, J. I. Park, I. Gourevich, C. Chan, M. Deetz, E. Kumacheva,  
*Macromolecules* 42, **6** (2009) 1990-1994.
- 112: J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed., Reinhold,  
New York, 1950.
- 113: D.W. van Krevelen, P.J. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, Elsevier,  
Amsterdam 1976.
- 114: A. J. Jose, S. Ogawa, M. Bradley, *Polymer* 46, **9** (2005) 2880-2888.
- 115: A.F.M. Barton, *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion  
parameters*, CRC Press, New York, 1991.
- 116: W. Becker, D. Braun, *Kunststoff-Handbuch Polyvinylchlorid 2/2*,  
Carl Hanser Verlag, 1986, München.
- 117: J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*,  
Interscience Publishers, 1989, New York.

---

Jonas Presser  
Mathildenstraße 52  
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 20.09.2011

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Jonas Presser



---

Jonas Presser  
Mathildenstraße 52  
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 20.09.2011

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Jonas Presser

---

# Lebenslauf

## AUSBILDUNG

**09.2011      Dissertation am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt;  
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Makromolekulare  
Chemie**

Mit dem Thema: „Neue Komponenten für das generative  
Fertigungsverfahren des 3D-Drucks“

**07.2007      Diplomarbeit im Fach Biochemie; Technische Universität  
Darmstadt**

Mit dem Thema: „Konstruktion und Expression des Fusionsproteins  
VoyagerProtein VP22-Flp Rekombinase“

**12.2006      Abgeschlossene Diplomprüfungen in den Fachbereichen:  
Biochemie, organische Chemie, physikalische Chemie und  
technische Chemie, an der Technischen Universität Darmstadt**

**2001 – 2007   Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt**

**1992 – 2001   Gymnasium, mit Abschluss Abitur Eleonorenschule, Darmstadt**

Dipl.-Ing. Jonas Presser